# АДСОРБЦИОННЫЕ СЛОИ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ В СИСТЕМЕ *n*-ДИХЛОРБЕНЗОЛ—ЭТИЛОВЫЙ СПИРТ

*Г. Л. Старобинец и К. С. Старобинец*

Изучению адсорбции полярных поверхностно-активных веществ в безольных растворителях в широком диапазоне концентраций не уделяь достаточного внимания. В таких системах с резко выраженной молеярной ассоциацией поверхностно-активного компонента насыщенные орбционные слои обнаруживают существенные особенности не только сравнению с насыщенными слоями в водных растворах, но также по внению со слоями в бинарных органических системах [1].

Отправная мысль настоящей работы заключается в том, что параллельзучение молекулярной ассоциации и адсорбции в одних и тех же темах позволит полнее изучить оба названных явления. Мы поставили ью изучить адсорбцию спиртов и кислот с учетом термодинамической ивности компонентов, а также диэлектрическую поляризацию в одних тех же бинарных системах.

В настоящем сообщении описана методика измерений и изложены ультаты, полученные при изучении системы *n*-дихлорбензол — этиловый рт.

## Экспериментальная часть

При выборе *n*-дихлорбензола в качестве растворителя мы руководствовись тем, что это вещество, согласно литературным данным, обладает евым дипольным моментом, значительным поверхностным натяжением ,7 дин/см при 68° С) и плавится около 53° С, что позволяет, работая лизи температуры плавления *n*-дихлорбензола, а именно при 55° С, енебречь поправками на изменение активности с температурой.

В работе использованы следующие препараты.

Спирт-ректификат сушился над медным купоросом и абсолютировался этилатом ния [2]. Полученный препарат кипел при температуре 78,2° С и имел показатель ломления $n_D^{13} = 1{,}3655$.

*n*-Дихлорбензол «химически чистый для анализа» дополнительно очищался перекриллизацией из абсолютного спирта и сушился над хлористым кальцием. Температура вления полученного препарата — 52,74° С.

Другие константы спирта и *n*-дихлорбензола — плотность, диэлектрическая поянная и поверхностное натяжение—приведены в соответствующих таблицах.

Поверхностное натяжение растворов измерялось методом максимального давления ырьков в приборе П. А. Ребиндера при соблюдении предосторожностей, вызываемых учестью и гигроскопичностью спирта [3, 4].

Термодинамическая активность *n*-дихлорбензола вычислялась из уравнения [5]

$$\ln a_1 = \frac{1}{RT^2}\left[\Delta H\theta + \left(\frac{\Delta H}{T} - \frac{\Delta C_p}{2}\right)\theta^2\right], \qquad (1)$$

орое после подстановки численных значений газовой постоянной $R = 8{,}313$ дж/град, пературы плавления *n*-дихлорбензола $T = 325{,}84°$ К, теплоты затвердевания точке замерзания $\Delta H = -18{,}25$ кдж/моль, разности теплоемкостей твердого

и жидкого $n$-дихлорбензола $\Delta C_p = 18{,}0$ дж/моль [6] и перехода к десятичным логар мам принимает вид:

$$\log a_1 = -0{,}00898\,\theta - 0{,}0000320\,\theta^2,$$

где $\theta$ — понижение температуры замерзания раствора.

Активность спирта вычислялась при помощи уравнения

$$\log \frac{a_2}{N_2} = -\int_0^{N_2} \frac{N_1}{N_2}\, d \log \frac{a_1}{N_1}.$$

Графическое вычисление интеграла правой части уравнения (3) не представляет труд сти, так как, начиная с $N_2 = 0{,}025$, раствор подчиняется закону Рауля и кривая $\frac{N_1}{N_2}$ $\log \frac{a_1}{N_1}$ пересекает ось ординат при отношении $\frac{N_1}{N_2}$, равном 39. Однако уравнен (3), решение которого сводится к вычислению площади под вогнутой к оси абсц кривой $\frac{N_1}{N_2} - \log \frac{a_1}{N_1}$ как суммы трапеций, приводит к слегка преуменьшенным зна ниям активности спирта. Поэтому вычисленные графически значения активности п правлялись при помощи метода расчета, предложенного Г. Г. Девятых и А. В. Па филовым [7], и пересчитывались на стандартное состояние $a_2 \to N_2$, когда $N_2 -$ Таким образом, чистая жидкость была выбрана в качестве стандартного состоян для обоих компонентов раствора. Одно из удобств такого выбора стандартного сост яния заключается в возможности описывать свойства раствора уравнениями, си метричными относительно обоих его компонентов.

Адсорбция спирта вычислялась по формуле

$$\Gamma_2 = -\frac{a_2}{RT}\,\frac{d\sigma}{da_2}.$$

В табл. 1 приведены значения поверхностного натяжения ($\sigma$), пониж ния точки замерзания ($\theta$), активности компонентов ($a_1$ и $a_2$) и адсорбц спирта ($\Gamma_2$).

Таблица 1

| $N_2$ | $\theta$ | $\sigma$ $\frac{\text{дин}}{\text{см}}$ | $a_1$ | $a_2$ | $\Gamma_2 \cdot 10^{10}$ $\frac{\text{моль}}{\text{см}^2}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,0000 | — | 32,00 | 1,000 | — | — |
| 0,0250 | 1,12 | — | 0,977 | — | — |
| 0,0500 | 2,16 | — | 0,956 | 0,476 | — |
| 0,0750 | 2,72 | — | 0,945 | 0,590 | — |
| 0,1000 | 3,13 | 30,25 | 0,937 | 0,619 | 1,9 |
| 0,2000 | 4,60 | 28,85 | 0,908 | 0,728 | 5,2 |
| 0,3000 | 5,36 | 27,50 | 0,893 | 0,772 | 9,5 |
| 0,4000 | 6,46 | 25,95 | 0,884 | 0,786 | 13,1 |
| 0,5000 | 7,42 | 24,90 | 0,854 | 0,829 | 13,4 |
| 0,6000 | 8,94 | 23,90 | 0,826 | 0,843 | 10,2 |
| 0,7000 | 11,58 | 23,25 | 0,779 | 0,870 | 9,8 |
| 0,8000 | 17,10 | 22,10 | 0,687 | 0,907 | 8,9 |
| 0,9000 | 29,56 | 20,80 | 0,509 | 0,953 | 9,4 |
| 1,0000 | — | 19,65 | — | 1,000 | — |

Измерения диэлектрических постоянных производились по метод биений в приборе, изображенном схематически на рис. 1.

Генератор собран по одной из разновидностей схем Пирса на трехэлектродной лам VT-135 с настроенным контуром в цепи анода и кварцем в цепи сетки. Собственная ч стота кварца 568 килогерц. Функции генератора *II* и смесителя совмещены в одн лампе VT-132. Первые две сетки использованы в качестве сетки и анода генератора *I* Генератор собран по схеме Дау, которая малочувствительна к колебаниям питающе напряжения. Ротор измеряющего конденсатора $C_2$, емкостью в 150 $\mu\mu$F, приводит в движение при помощи бронзовой червячной пары, насчитывающей 120 зубьев на 18

та ротора. Вращение червячного винта происходит при помощи цилиндрического чка, снабженного стоградусной шкалой. Отсчет по шкале цилиндра произво- при помощи нониуса. Таким образом, отсчетное приспособление содержит 120000 Измеряющий конденсатор калибровался по методу шагов. Смешение частот торов происходит в тетродной части лампы VT-132. Детектирование токов разност- стоты (частоты биений) производится диодным детектором 6 × 6, у которого ы соединены параллельно. Выпрямленный ток подается на сетку оптического тора настройки VT-139. В схеме предусмотрена возможность работы с усилителем его, для чего служит переключатель $П_1$. В качестве усилителя применен пентод ак как применение усилителя сужает полосу нулевых биений на шкале прибора дствие этого настройка становится более острой, удобнее производить грубый к области нулевых биений без помощи усилителя и пользоваться последним чной настройки. В приборе также предусмотрено включение головного телефона естве вторичного индикатора.

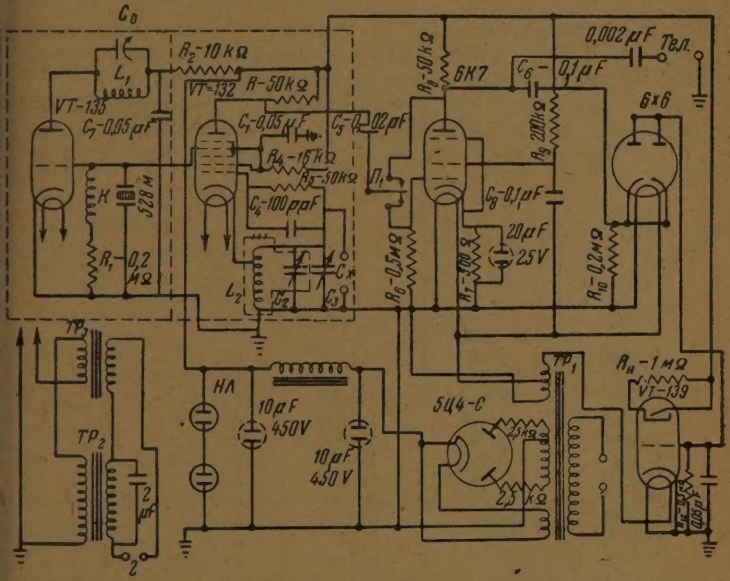



Рис. 1

тание прибора производится двумя агрегатами. Накал ламп 6К7, 6 × 6 и опти- о индикатора производится переменным током. Питание анодных цепей и цепей ных сеток осуществляется при помощи кенотрона 5Ц4-С, выпрямленное напря- е которого сглаживается нормальным П-образным фильтром и стабилизируется последовательно включенными неоновыми стабилизаторами. Напряжение накала генераторов *I* и *II* стабилизируется феррорезонансным стабилизатором. змеряемый конденсатор представляет собою стеклянную колбочку цилиндри- й формы с коаксиально укрепленными двумя цилиндрическими электродами из вющей стали. Сосуд смонтирован в тонкой эбонитовой пластинке, снабженной ами для подводящих проводов. В зависимости от диэлектрической константы изме- ого раствора применялись сосудики различной емкости. Для измерения разбав- их растворов мы пользовались конденсатором с воздушной емкостью, равной F. При помощи зажимных пружин положение конденсатора строго фиксировалось аллической крышке, закрывающей заземленный медный бак ультратермостата ра, заполненного трансформаторным маслом до определенного уровня.

качестве калибровочной жидкости применялся бензол, который тща- но очищался согласно требованиям, предъявляемым при измерении ектрических постоянных [8]. Диэлектрическая константа бензола 25° С принята равной 2,2714 [9], а температурный коэффициент этой чины в интервале 55—65° С принят равным 0,0020, в согласии с лите- рными данными [10].

Иллюстрацией достигнутой в наших измерениях точности может
жить следующий пример. Для диэлектрической константы $n$-дихлор
зола при температурах 55, 60 и 65° С мы получили соответственно 2,
2,385 и 2,371. Морган и Лаури [11] получили для этих же темпера
значения 2,394; 2,386 и 2,377. Так как нами еще недостаточно отработ
некоторые детали измерений (например, более точная калибровка и
ряющего конденсатора по методу Г. В. Васильева [9]), мы полагаем,
в разбавленных растворах нами достигнута точность в $\pm 0{,}002$ едини

Вычисления диэлектрических постоянных производились по форм

$$\varepsilon_x = (\varepsilon_k - 1)\,\frac{Cu' - Cu'''}{Cu' - Cu''} + 1,$$

в которой $\varepsilon_k$— диэлектрическая постоянная бензола при темпера
измерений, а $Cu'$, $Cu''$, $Cu'''$ — емкости измеряемого конденсатора, с
ветственно, по воздуху, бензолу и изучаемому раствору.

Найденные нами значения диэлектрических постоянных $\varepsilon$ и плот
стей $d$ растворов, а также вычисленные из них значения поляриза
смесей $P_{1,2}$ и поляризации спирта $P_2$ приведены в табл. 2.

Таблица 2

| $N_2$ | $\varepsilon$ | $d_4^{55}$ | $P_{1,2}$ | $P_2$ |
|---|---|---|---|---|
| 0,0000 | 2,397 | 1,2530 | 37,18 | (66,0)* |
| 0,0514 | 2,536 | 1,2390 | 38,79 | 68,5 |
| 0,0958 | 2,688 | 1,2250 | 40,34 | 70,2 |
| 0,2014 | 3,176 | 1,1968 | 44,43 | 73,2 |
| 0,3480 | 4,191 | 1,1495 | 50,10 | 74,3 |
| 0,5017 | 5,950 | 1,0985 | 54,63 | 72,0 |
| 0,5854 | 7,755 | 1,0508 | 57,88 | 72,5 |
| 0,6992 | 10,44 | 0,9895 | 58,60 | 67,8 |
| 0,7994 | 12,86 | 0,9317 | 56,78 | 61,7 |
| 0,8996 | 16,98 | 0,8574 | 55,17 | 57,2 |
| 1,0000 | 19,66 | 0,7668 | 52,30 | 52,3 |

* $P_\infty$ экстраполировано графически.

## Обсуждение результатов

Обращает на себя внимание тот факт, что величина максимальной
сорбции спирта на границе раствор—воздух при 55° С ($13{,}4 \cdot 10^{-10}$ моль/с
вдвое больше максимального значения этой величины в водном раств
при температуре 25° С ($6{,}45 \cdot 10^{-10}$ моль/см$^2$ [12]), несмотря на небольш
разность поверхностных натяжений $n$-дихлорбензола и спирта (12,4 дин/с

На рис. 2, изображающем поляризацию спирта $P_2$ в зависимости
состава, отчетливо выступает изменение молекулярной природы спи
с концентрацией.

Поляризация спирта проходит через максимум (74,3 см$^3$), лежащ
значительно выше поляризации чистого спирта (52,3 см$^3$). Отсутствие
кривой поляризации минимума, обычно наблюдаемого в разбавлен
гексановых и гептановых растворах спирта, вполне понятно, так как у
в разбавленных бензольных растворах спирта этот минимум исчеза
из-за энергетической выгодности параллельной установки диполей, соп
вождающейся выделением энергии сольватации, а поляризуемость
дихлорбензола больше поляризуемости бензола. Мы полагаем, что под

даяся ветвь кривой объясняется ростом числа комплексов, квадрат льного момента которых больше суммы квадратов моментов одиночмолекул. В концентрированных растворах начинают преобладать крупные комплексы с более или менее антипараллельной установкой лей, вследствие чего поляризация уменьшается и кривая проходит максимум.

есьма вероятно, что в точке максимума (при $N_2 = 0{,}40$) молекулы та (или их комплексы) обладают наибольшим дипольным моментом. ресно, что кривая адсорбции та в зависимости от состава (см. 2) также проходит через максипри молярной доле спирта, рав-

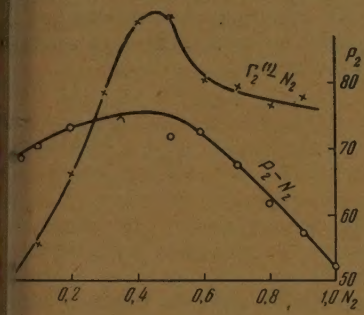



Рис. 2

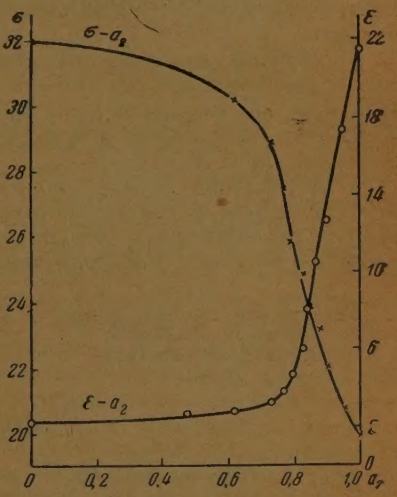



Рис. 3

0,40. Это следует из анализа кривых поверхностного натяжения и лектрической постоянной раствора в зависимости от активности ота, изображенных на рис. 3.

Из рис. 3 видно, что кривая диэлектрическая постоянная — активность ратным знаком воспроизводит ход кривой поверхностное натяжение — ивность. Производная $\frac{d\sigma}{da_2}$ достигает минимального значения при ивности 0,786, что соответствует молярной доле спирта — 0,40. При же активности производная $\frac{d\varepsilon}{da_2}$ резко возрастает, достигая макси-а при $N_2 = 0{,}45$.

Из сказанного следует, что комплексы, обладающие наибольшим диьным моментом, сильнее всего адсорбируются, хотя, в согласии с принном минимума поверхностной энергии, они, казалось бы, должны сильвсего выталкиваться в объем. Однако следует учесть, что чем сильнее ажена параллельная ассоциация диполей, сопровождающаяся ростом льного момента молекул, тем больше углеводородных радикалов тавляется на границу раздела жидкость — пар. Более того, благодаря равленности водородной связи силовое поле диполей почти полностью анируется углеводородными радикалами и молекулярные комплексы рта оказываются расположенными в согласии с правилом уравнивания ярностей [13].

Мы признательны Г. В. Васильеву за ряд ценных указаний по мето-е измерения диэлектрических постоянных.

## Выводы

1. Измерено поверхностное натяжение растворов спирта в $n$-диох бензоле во всей области концентраций при температуре 55°С. Изме понижение точки замерзания растворов и рассчитаны термодинамиче активности компонентов.

По кривой $\sigma - a_2$ рассчитана адсорбция спирта, максимальное зн ние которой равно $13{,}4 \cdot 10^{-10}$ моль/см$^2$.

2. Измерены диэлектрические константы растворов и их плотн при температуре 55° С. Рассчитана поляризация растворов и поляриза спирта.

3. Кривые поляризация спирта — состав и адсорбция — со имеют максимум при одной и той же молярной доле спирта, равной ( При этой же молярной доле производная диэлектрической постоян раствора по активности спирта резко возрастает, достигая максималь значения при $N_2 = 0{,}45$.

4. Ассоциация молекул полярного поверхностно-активного веще в бездипольном растворителе может быть причиной формирования н щенных адсорбционных слоев иного строения по сравнению с насыщенн слоями в системах с преобладанием сольватации.

Белорусский гос. университет
имени В. И. Ленина
Химический институт
Минск

Поступила
25.VII.1949

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. Б. Таубман, ДАН, **29**, 23, 1940.
2. П. И. Воскресенский, Техника лабораторных работ, Госхимиздат, стр. 1948.
3. Н. А. Трифонов, Известия сектора физ.-хим. анализа, **12**, 140, 1940.
4. Л. Б. Таубман, Свойства адсорбционных слоев в растворах, Москва 194
5. Льюис и Рендалл, Химическая термодинамика, русский перевод ОН стр. 221, 1936.
6. Техническая энциклопедия, справочник физ.-хим. и технолог. величин, **7**, 324, 1931.
7. Г. Г. Девятых и А. В. Памфилов, Журн. физ. хим., **23**, 1215, 1949.
8. А. Н. Шидловская и Я. К. Сыркин, Журн. физ. хим., **23**, 913, 19
9. Г. В. Васильев, Методы и результаты измерения дипольных момен Москва, 1943.
10. Техническая энциклопедия, справочник физ.-хим. и технолог. величин, **4**, стр. 2 1930.
11. S. Morgan a. H. Lowry, J. Phys. Chem., **34**, 2385, 1930.
12. E. Guggenheim a. N. Adam, Proc. Roy. Soc., **A 139**, 218, 1933.
13. П. А. Ребиндер, Z. phys. Chem., **129**, 163, 1927.

# АДСОРБЦИОННЫЕ СЛОИ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ В НЕВОДНЫХ СИСТЕМАХ: АЛИФАТИЧЕСКИЕ СПИРТЫ В ПАРАДИХЛОРБЕНЗОЛЕ

*Г. Л. Старобинец и К. С. Старобинец*

Существует [1], особенно в неводных системах, тесная зависимость ду свойствами адсорбционного слоя на границе раствор — воздух и актером молекулярного взаимодействия обоих компонентов раствора [2]. темы, состоящие из полярного поверхностно-активного вещества, еполярном растворителе до настоящего времени в широком диапазоне центраций не изучались. Между тем нам думается, что подобные си- мы являются наиболее подходящими для изучения указанной зависи- ти, так как в таких системах изменение характера молекулярного вза- одействия поверхностно-активного компонента с составом можно следить, изучая поляризацию раствора. Отсюда очевидна целесообраз- ть одновременного изучения поверхностного натяжения, термодинами- кой активности, диэлектрических постоянных и плотностей в системах, тоящих из неполярного растворителя и поверхностно-активного творенного вещества. Благодаря незначительному диссоциирующему ствию бездипольного растворителя адсорбционные слои в таких си- мах состоят из молекулярных комплексов переменного состава с раз- ной ориентацией диполей, находящихся в равновесии с комплексами бъеме раствора. Такие адсорбционные слои обладают рядом особенно- й, изучение которых, во-первых, несколько расширит наши знания оверхностной активности и, во-вторых, позволит установить зависимость ду характером молекулярного взаимодействия и свойствами адсорбци- ого слоя.

В настоящей работе изложены результаты изучения диэлектрической ляризации и адсорбции некоторых алифатических спиртов в бездиполь- м растворителе — парадихлорбензоле во всей области изменения кон- трации.

Эта работа внушена соображениями, высказанными в работах П. А. биндера по вопросу о зависимости между поверхностной активностью диэлектрическими свойствами компонентов [3, 4].

## Экспериментальная часть

Были изучены следующие системы: парадихлорбензол—н.-пропиловый рт, парадихлорбензол — изопропиловый спирт, парадихлорбензол— обутиловый спирт, парадихлорбензол—изоамиловый спирт, парадихлор- нзол—н.-гептиловый спирт, парадихлорбензол—н.-октадециловый спирт.

Нами использованы следующие препараты. Изопропиловый и н.-пропиловый рты обезвоживались аналогично этиловому спирту при помощи этилата магния [5]. обутиловый, изоамиловый и н.-гептиловый спирты сушились над медным купоросом сью кальция, а затем фракционировались. Октадециловый спирт перекристалли- зывался из абсолютного спирта. Показатели преломления и температуры кипения я октадецилового спирта температура плавления) очищенных препаратов хорошо падали с литературными данными. Полученные нами значения плотностей, диэлек- ческих постоянных и поверхностных натяжений спиртов приведены в соответству- щих местах таблиц.

Данная работа проведена в экспериментальном отношении, а также в отноше обработки криоскопических данных с целью получения значений термодинамичес активности компонентов, вполне аналогично предыдущей [1]. Активности обоих к понентов нормированы во всех системах по Гильдебранду [6]. Исключение составл система парадихлорбензол—октадециловый спирт, изученная из-за ограниченной р воримости спирта до $N_2=0,3$, в которой активность спирта нормирована по Льюи

В табл. 1—6 для всех изученных систем приводятся значения сле ющих величин: понижения точки замерзания ($\theta$), активности компонен ($a_1$, $a_2$), поверхностного натяжения растворов ($\sigma$) и адсорбции спир $\Gamma_2'$ в варианте Гиббса.

В табл. 7—12 приводятся значения плотностей ($d_4^{55}$), диэлектричес постоянных ($\varepsilon$), поляризации единицы объема раствора $\left(\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\right)$ поля зации раствора ($P_{1,2}$) и поляризации спирта ($P_2$). Все измерения произ дены при температуре 55°С.

Таблица 1

**Пропиловый спирт — парадихлорбензол**

| $N_2$ | $\theta$ | $a_1$ | $a_2$ | $\sigma \frac{\text{дин}}{\text{см}}$ | $\Gamma_2 \cdot 10^{10} \frac{\text{моль}}{\text{см}^2}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,000 | — | 1,000 | — | 32,00 | — |
| 0,025 | 1,34 | 0,973 | — | — | — |
| 0,050 | 2,32 | 0,953 | 0,415 | — | — |
| 0,075 | 2,69 | 0,945 | 0,467 | — | — |
| 0,100 | 3,17 | 0,936 | 0,517 | 30,45 | 1,5 |
| 0,200 | 5,00 | 0,900 | 0,645 | 29,25 | 3,2 |
| 0,300 | 6,04 | 0,880 | 0,691 | 27,85 | 5,4 |
| 0,400 | 7,48 | 0,853 | 0,731 | 26,80 | 8,1 |
| 0,500 | 9,16 | 0,822 | 0,765 | 25,45 | 9,7 |
| 0,600 | 11,45 | 0,782 | 0,797 | 24,55 | 8,0 |
| 0,700 | 15,14 | 0,719 | 0,835 | 23,70 | 7,2 |
| 0,800 | 21,74 | 0,613 | 0,875 | 22,80 | 6,3 |
| 0,900 | 37,89 | 0,411 | 0,938 | 21,85 | 5,8 |
| 1,000 | — | — | 1,000 | 20,70 | — |

Таблица 2

**Изопропиловый спирт — парадихлорбензол**

| $N_2$ | $\theta$ | $a_1$ | $a_2$ | $\sigma \frac{\text{дин}}{\text{см}}$ | $\Gamma_2 \cdot 10^{10} \frac{\text{моль}}{\text{см}^2}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,0 | — | 1,0 | — | 32,00 | — |
| 0,025 | 1,22 | 0,975 | — | — | — |
| 0,050 | 2,24 | 0,954 | 0,216 | — | — |
| 0,075 | 2,77 | 0,944 | 0,276 | — | — |
| 0,100 | 3,44 | 0,930 | 0,354 | 29,40 | 2,7 |
| 0,200 | 5,40 | 0,894 | 0,505 | 29,50 | 4,2 |
| 0,300 | 6,89 | 0,864 | 0,593 | 26,00 | 8,8 |
| 0,400 | 8,20 | 0,840 | 0,644 | 24,60 | 9,9 |
| 0,500 | 9,82 | 0,810 | 0,690 | 23,40 | 10,0 |
| 0,600 | 12,04 | 0,771 | 0,738 | 22,30 | 9,2 |
| 0,700 | 15,26 | 0,717 | 0,785 | 21,40 | 7,1 |
| 0,800 | 21,40 | 0,621 | 0,841 | 20,50 | 5,8 |
| 0,900 | 36,48 | 0,426 | 0,927 | 19,75 | 5,3 |
| 1,000 | — | — | 1,000 | 19,05 | — |

Таблица 3

**Изобутиловый спирт — парадихлорбензол**

| $N_2$ | $\theta$ | $a_1$ | $a_2$ | $\sigma \frac{дин}{см}$ | $\Gamma_2 \cdot 10^{10} \frac{моль}{см^2}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,0 | — | 1,0 | — | 32,00 | — |
| 0,0500 | 2,28 | 0,954 | 0,314 | — | — |
| 0,1000 | 3,94 | 0,921 | 0,484 | 29,25 | 2,1 |
| 0,2000 | 5,72 | 0,886 | 0,601 | 27,50 | 4,4 |
| 0,3000 | 7,28 | 0,875 | 0,665 | 26,10 | 5,4 |
| 0,4000 | 8,78 | 0,829 | 0,706 | 24,65 | 5,8 |
| 0,5000 | 10,84 | 0,792 | 0,747 | 23,85 | 5,9 |
| 0,6000 | 13,34 | 0,749 | 0,782 | 22,80 | 5,7 |
| 0,7000 | 18,61 | 0,664 | 0,833 | 22,50 | 4,4 |
| 0,8000 | 25,49 | 0,563 | 0,877 | 21,95 | 4,1 |
| 0,9000 | 40,76 | 0,381 | 0,936 | 21,00 | 4,2 |
| 1,0000 | — | — | 1,000 | 20,20 | — |

Таблица 4

**Изоамиловый спирт—парадихлорбензол**

| $N_2$ | $\theta$ | $a_1$ | $a_2$ | $\sigma \frac{дин}{см}$ | $\Gamma_2 \cdot 10^{10} \frac{моль}{см^2}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,0 | — | 1,0 | — | 32,00 | — |
| 0,025 | 1,21 | 0,975 | — | — | — |
| 0,050 | 2,40 | 0,951 | 0,326 | — | — |
| 0,075 | 3,02 | 0,939 | 0,382 | — | — |
| 0,100 | 3,60 | 0,927 | 0,438 | 29,30 | 1,6 |
| 0,200 | 5,54 | 0,890 | 0,562 | 28,05 | 4,0 |
| 0,300 | 7,24 | 0,857 | 0,617 | 26,45 | 4,7 |
| 0,400 | 9,16 | 0,822 | 0,667 | 25,75 | 4,0 |
| 0,500 | 11,52 | 0,780 | 0,711 | 24,80 | 4,3 |
| 0,600 | 14,78 | 0,725 | 0,755 | 24,05 | 4,4 |
| 0,700 | 19,50 | 0,650 | 0,802 | 23,40 | 4,2 |
| 0,800 | 27,59 | 0,535 | 0,855 | 22,65 | 4,2 |
| 0,900 | 44,54 | 0,344 | 0,921 | 21,80 | 3,6 |
| 1,000 | — | — | 1,0 | 21,05 | — |

Таблица 5

**Гептиловый спирт — парадихлорбензол**

| $N_2$ | $\theta$ | $a_1$ | $a_2$ | $\sigma \frac{дин}{см}$ | $\Gamma_2 \cdot 10^{10} \frac{моль}{см^2}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,2 | — | 1,0 | — | 32,00 | — |
| 0,000 | 1,38 | 0,972 | — | — | — |
| 0,550 | 2,35 | 0,952 | 0,200 | — | — |
| 0,075 | 3,23 | 0,935 | 0,262 | 30,60 | — |
| 0,100 | 3,86 | 0,922 | 0,299 | 30,10 | 1,2 |
| 0,200 | 6,26 | 0,876 | 0,407 | 28,90 | 1,4 |
| 0,300 | 8,58 | 0,833 | 0,467 | 28,30 | 2,7 |
| 0,400 | 11,12 | 0,787 | 0,519 | 27,55 | 3,5 |
| 0,500 | 15,29 | 0,716 | 0,579 | 26,55 | 4,0 |
| 0,600 | 19,52 | 0,649 | 0,631 | 25,75 | 4,0 |
| 0,700 | 27,18 | 0,540 | 0,696 | 24,80 | 3,7 |
| 0,800* | — | — | — | 23,90 | — |
| 0,900 | — | — | — | 23,00 | — |
| 1,000 | — | — | 1,0 | 22,10 | — |

* Вблизи $N_2$=0,8 выпадает эвтектика.

Таблица 6

**Октадециловый спирт — парадихлорбензол**

| $N_2$ | $\theta$ | $a_1$ | $a_2$ | $\sigma^*$ $\frac{дин}{см}$ | $\Gamma_2 \cdot 10^{10}$ $\frac{моль}{см^2}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,0 | — | 1,000 | — | 32,00 | — |
| 0,0250 | 1,34 | 0,973 | — | 31,90 | 0,20 |
| 0,0500 | 2,42 | 0,951 | 0,045 | 31,50 | 0,30 |
| 0,0750 | 3,54 | 0,929 | 0,064 | 31,10 | 0,30 |
| 0,1000 | 4,44 | 0,911 | 0,077 | 30,95 | 0,30 |
| 0,2000 | 6,74 | 0,867 | 0,102 | 30,60 | 0,35 |
| 0,3000 | 10,54 | 0,798 | — | 30,40 | 0,35 |
| 1,0000 | — | — | 1,000 | 29,70** | — |

* Для выяснения вопроса о пригодности метода максимального давления пузырьков для данной системы поверхностное натяжение было измерено в нашей лаборатории Н. З. Гуревич методом взвешивания погруженной пластинки. Расхождения между обоими методами не превышают $\pm$ 0,2 дин/см.

** Измерено при температуре 58 °С.

Таблица 7

**Пропиловый спирт—парадихлорбензол**

| $N_2$ | $d_4^{55}$ | $\varepsilon$ | $\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}$ | $P_{1,2}$ | $P_2$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,0 | 1,2530 | 2,397 | 0,318 | 37,31 | — |
| 0,0508 | 1,2375 | 2,522 | 0,336 | 38,71 | 64,9 |
| 0,1003 | 1,2200 | 2,687 | 0,360 | 40,81 | 72,2 |
| 0,1994 | 1,1841 | 3,100 | 0,412 | 45,12 | 76,5 |
| 0,3016 | 1,1469 | 3,750 | 0,478 | 50,34 | 80,5 |
| 0,3929 | 1,1139 | 4,450 | 0,535 | 54,21 | 80,3 |
| 0,4906 | 1,0717 | 5,357 | 0,592 | 57,65 | 78,8 |
| 0,5902 | 1,0219 | 6,821 | 0,660 | 61,81 | 78,8 |
| 0,6866 | 0,9740 | 8,761 | 0,721 | 64,64 | 77,1 |
| 0,7879 | 0,9208 | 11,058 | 0,770 | 65,66 | 73,3 |
| 0,8810 | 0,8611 | 13,449 | 0,806 | 65,92 | 69,8 |
| 1,0000 | 0,7791 | 16,774 | 0,838 | 64,63 | 64,6 |

Таблица 8

**Изопропиловый спирт—парадихлорбензол**

| $N_2$ | $d_4^{55}$ | $\varepsilon$ | $\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}$ | $P_{1,2}$ | $P_2$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,0 | 1,2530 | 2,397 | 0,318 | 37,31 | — |
| 0,0509 | 1,2339 | 2,526 | 0,337 | 38,94 | 69,4 |
| 0,0889 | 1,2179 | 2,630 | 0,352 | 40,25 | 70,4 |
| 0,2029 | 1,1782 | 3,062 | 0,407 | 44,69 | 73,7 |
| 0,2975 | 1,1379 | 3,605 | 0,465 | 49,51 | 78,3 |
| 0,4000 | 1,1014 | 4,451 | 0,535 | 54,53 | 80,4 |
| 0,5053 | 1,0574 | 5,600 | 0,605 | 58,98 | 80,2 |
| 0,5995 | 1,0140 | 6,551 | 0,649 | 60,74 | 76,4 |
| 0,6987 | 0,9585 | 7,707 | 0,691 | 62,19 | 72,9 |
| 0,7986 | 0,8980 | 9,628 | 0,742 | 64,12 | 70,9 |
| 0,8996 | 0,8296 | 11,756 | 0,782 | 64,85 | 68,0 |
| 1,0000 | 0,7532 | 14,330 | 0,816 | 65,10 | 65,3 |

Таблица 9

**Изобутиловый спирт—парадихлорбензол**

| $N_2$ | $d_4^{55}$ | $\varepsilon$ | $\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}$ | $P_{1,2}$ | $P_2$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,0 | 1,2530 | 2,397 | 0,318 | 37,31 | — |
| 0,0492 | 1,2278 | 2,505 | 0,334 | 38,95 | 70,6 |
| 0,1022 | 1,2071 | 2,646 | 0,354 | 40,91 | 72,5 |
| 0,1959 | 1,1696 | 2,999 | 0,400 | 45,39 | 78,6 |
| 0,2983 | 1,1264 | 3,467 | 0,451 | 50,16 | 80,4 |
| 0,3985 | 1,0778 | 4,130 | 0,511 | 55,93 | 84,0 |
| 0,4967 | 1,0378 | 4,969 | 0,570 | 60,86 | 84,7 |
| 0,6013 | 0,9878 | 6,130 | 0,631 | 65,91 | 84,9 |
| 0,6990 | 0,9367 | 7,474 | 0,683 | 70,04 | 84,1 |
| 0,7987 | 0,8853 | 9,384 | 0,736 | 73,81 | 83,0 |
| 0,8986 | 0,8349 | 11,329 | 0,775 | 75,66 | 80,0 |
| 1,0000 | 0,7726 | 13,177 | 0,802 | 76,94 | 76,9 |

Таблица 10

**Изоамиловый спирт—парадихлорбензол**

| $N_2$ | $d_4^{55}$ | $\varepsilon$ | $\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}$ | $P_{1,2}$ | $P_2$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,0 | 1,2530 | 2,397 | 0,318 | 37,31 | — |
| 0,0499 | 1,2262 | 2,505 | 0,334 | 39,24 | 76,0 |
| 0,0985 | 1,2042 | 2,623 | 0,351 | 41,16 | 76,4 |
| 0,3004 | 1,1124 | 3,379 | 0,442 | 51,39 | 84,2 |
| 0,3966 | 1,0689 | 3,933 | 0,495 | 57,27 | 87,6 |
| 0,4955 | 1,0233 | 4,536 | 0,541 | 62,31 | 87,8 |
| 0,5974 | 0,9773 | 5,462 | 0,598 | 68,44 | 89,4 |
| 0,6971 | 0,9306 | 6,582 | 0,650 | 74,02 | 90,0 |
| 0,7976 | 0,8836 | 7,916 | 0,697 | 78,93 | 89,5 |
| 0,8989 | 0,8348 | 9,538 | 0,740 | 83,41 | 88,6 |
| 1,0000 | 0,7862 | 11,231 | 0,773 | 86,67 | 86,7 |

Таблица 11

**Гептиловый спирт—парадихлорбензол**

| $N_2$ | $d_4^{55}$ | $\varepsilon$ | $\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}$ | $P_{1,2}$ | $P_2$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,0 | 1,2530 | 2,397 | 0,318 | 37,31 | — |
| 0,2300 | 1,1280 | 3,006 | 0,401 | 49,74 | 91,35 |
| 0,4000 | 1,0459 | 3,574 | 0,462 | 59,50 | 92,77 |
| 0,6000 | 0,9586 | 4,722 | 0,554 | 74,27 | 98,91 |
| 0,8700 | 0,8435 | 7,031 | 0,668 | 95,19 | 103,84 |
| 1,0000 | 0,8023 | 8,223 | 0,706 | 102,25 | 102,25 |

Таблица 12

**Октадециловый спирт—парадихлорбензол**

| $N_2$ | $d_4^{55}$ | $\varepsilon$ | $\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}$ | $P_{1,2}$ | $P_3$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,0000 | 1,2530 | 2,397 | 0,318 | 37,31 | — |
| 0,0263 | 1,2229 | 2,460 | 0,327 | 40,21 | 147,6 |
| 0,0507 | 1,1975 | 2,514 | 0,335 | 42,88 | 147,2 |
| 0,0774 | 1,1714 | 2,560 | 0,342 | 45,71 | 145,8 |
| 0,1050 | 1,1455 | 2,618 | 0,350 | 48,88 | 147,5 |
| 0,2033 | 1,0744 | 2,776 | 0,772 | 59,59 | 146,9 |
| 0,3017 | 1,0167 | 2,911 | 0,389 | 70,50 | 147,3 |
| ..... | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... |
| ..... | ..... | ..... | ..... | ..... | ..... |
| 1,000 | 0,8246 | 3,475* | 0,452 | 148,26 | 148,3 |

* Экстраполировано из измерений в интервале 60—65°С.

## Обсуждение результатов

Изученные системы характеризуются положительными отклонениями от закона Рауля, тем сильнее выраженными, чем короче углеводородная цепь спирта, что свидетельствует о преобладании дипольной ассоциации между молекулами спирта. Квадрупольное взаимодействие между молекулами парадихлорбензола и молекулами спирта невелико и не в состоянии привести к образованию прочных сольватов. Можно утверждать, что в бесконечно разбавленных растворах имеются только одиночные, беспорядочно ориентированные молекулы спиртов. Это следует из данных табл. 13, в которой приведены значения рассчитанных нами дипольных моментов спиртов. Из таблицы видно, что рассчитанные моменты совпадают со значениями моментов в парообразном состоянии.

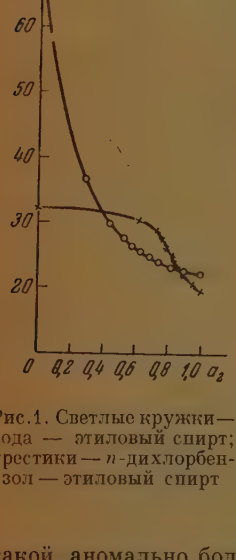



Рис. 1. Светлые кружки — вода — этиловый спирт; крестики — *n*-дихлорбензол — этиловый спирт

Экстраполяция поляризации на бесконечное разбавление производилась по формуле Хедестранда [7]. Так как рефракции растворов нами не измерялись, мы, в согласии со Смайсом и Стопсом [8], оценивали величину электронной поляризации приближенно, считая ее равной значению рефракции для линии натрия.

У низших спиртов адсорбция проходит через максимум, который сильнее всего выражен у этилового и слабо выражен у изоамилового спирта. У гептилового и октадецилового спирта максимум на кривой адсорбции отсутствует. Значения максимальных адсорбций этилового, изопропилового и н.-пропилового спиртов гораздо больше величин, соответствующих мономолекулярному заполнению слоя. Возникает вопрос, каковы причины такой аномально большой адсорбции при малой разности поверхностных натяжений компонентов ($\Delta\sigma \approx 12$ дин/см). Сравним изображенные на рис. 1 кривые $\sigma - a_2$ для систем этиловый спирт — вода и этиловый спирт — парадихлорбензол. Данные, необходимые для построения графика системы этиловый спирт — вода, взяты из работы Гугенгейма и Адама [9].

У этилового спирта в воде максимальная поверхностная активность характеризуется начальным наклоном кривой $\sigma - a_2$ при $a_2 = 0$. Этот

Таблица 13

**Дипольные моменты спиртов в парадихлорбензоле при температуре 55°С**

| Название спирта | $P_\infty$ | $(P_\infty - MR_D)^{328,2}$ | $\mu \cdot 10^{18}$ |
|---|---|---|---|
| Этиловый | 64,3 | 16843 | 1,66 |
| н.-Пропиловый | 69,9 | 17211 | 1,68 |
| Изопропиловый | 73,2 | 18228 | 1,73 |
| Изобутиловый | 72,5 | 16486 | 1,65 |
| Изоамиловый | 76,6 | 16290 | 1,64 |
| н.-Октадециловый | 141,2 | 18012 | 1,72 |

Таблица 14

**Зависимость между максимумами адсорбции ($\Gamma_m$) и поляризации ($P_m$)**

| Название спирта | $\Gamma_m \cdot 10^{10}$ | $\Gamma_0 \cdot 10^{10}$ | $P_m$ | $P_0$ | $\frac{\Gamma_m - \Gamma_0}{P_m - P_0} \cdot 10^{10}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Этиловый | 13,8 | 8,4 | 75,0 | 52,3 | 0,24 |
| Пропиловый | 9,7 | 5,3 | 80,5 | 64,6 | 0,28 |
| Изопропиловый | 10,0 | 5,2 | 81,0 | 65,3 | 0,30 |
| Изобутиловый | 5,9 | 3,8 | 85,0 | 76,9 | 0,26 |
| Изоамиловый | 4,4 | 3,2 | 90,5 | 86,7 | 0,32 |

аклон уменьшается с увеличением термодинамической активности спирта. этилового спирта в парадихлорбензоле кривая $\sigma$ — $a_2$ имеет S-образный гиб. В этой системе начальная поверхностная активность весьма незна-тельна. С увеличением термодинамической активности спирта поверх-остная активность возрастает, проходя через максимум, равный 50 при =0,79. Аналогичная картина имеет место у остальных спиртов (за исклю-нием н-октадецилового), с той лишь разницей, что S-образный изгиб, следовательно максимальное значение производной $\frac{d\sigma}{da_2}$, уменьшается о мере удлинения и разветвления цепи.

Возрастание поверхностной активности в концентрированных раство-ах объясняется, на наш взгляд, возникновением молекулярных комплек-ов, обладающих повышенной поверхностной активностью. Такое заклю-ение следует из сопоставления значений адсорбции и поляризации из-ченных спиртов. Результаты этого сопоставления могут быть сформули-ованы в виде следующих положений.

Чем сильнее выражен максимум на кривой поляризации, тем резче и выражен и на кривой адсорбции, и наоборот, причем максимум на кри-ых поляризация — состав и адсорбция — состав имеет место приблиительно при одной и той же молярной доле спирта.

Если кривая поляризация — состав не проходит через максимум, ривая адсорбция — состав стремится к пределу, также не проходя через аксимум. Такое явление имеет место у гептилового и октадецилового пиртов. В системе парадихлорбензол—октадециловый спирт поляризация пирта не изменяется с концентрацией, откуда следует, что раствор содер-кит одиночные, неассоциированные молекулы спирта. Это сказывается а форме кривой $\sigma$ — $a_2$, не имеющей S-образного изгиба. Незначительная еличина предельной адсорбции ($\Gamma_m = 0,35 \cdot 10^{-10}$) обусловлена в данной истеме незначительной разностью поверхностных натяжений компо-ентов ($\Delta\sigma = 2,3$ дин/см). Изоамиловый спирт занимает промежуточное оложение среди изученных спиртов, обнаруживая слабо выраженный максимум как на кривой поляризация—состав, так и на кривой адсорбция—

состав. В исследованных системах имеет место следующая зависимость между максимумом поляризации и максимумом адсорбции:

$$\frac{\Gamma_m - \Gamma_0}{P_m - P_0} \approx \text{const},$$

где $P_m$— максимальное значение поляризации спирта, $P_0$— поляризация чистого спирта, $\Gamma_m$— максимальное значение адсорбции, $\Gamma_0$— адсорбция, экстраполированная на чистый спирт. Табл. 14 иллюстрирует применимость этой формулы.

Возрастание поляризации спирта с концентрацией в бездипольных растворителях объясняется [10] ростом числа молекулярных комплексов с параллельной установкой диполей, квадрат момента которых больше суммы квадратов моментов одиночных диполей. Прохождение кривой поляризации через максимум объясняется возникновением в концентрированных растворах комплексов с антипараллельной установкой диполей, уменьшающих поляризацию.

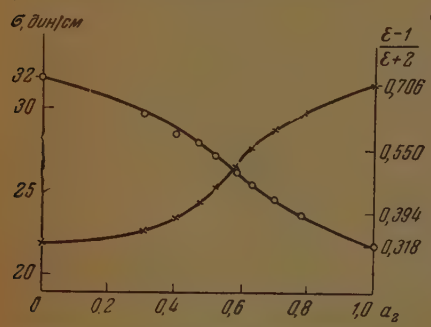



Рис. 2. $n$-дихлорбензол — этиловый спирт

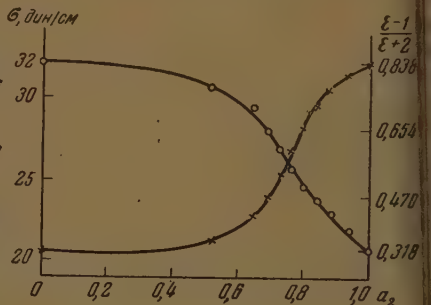



Рис. 3. $n$-дихлорбензол — пропиловый спирт

При концентрации, соответствующей максимуму поляризации, раствор содержит наибольшее число комплексов с параллельной установкой диполей. На основании вышеизложенного следует полагать, что эти комплексы обладают повышенной поверхностной активностью. Кажется с первого взгляда очень странным, что комплексы, обладающие наиболее интенсивным силовым полем, оказываются наиболее поверхностно-активными. Следует, однако, учесть, что в этих комплексах, образование которых обусловлено водородной связью, происходит значительное сближение гидроксильных групп, благодаря чему на единицу границы раздела подобным образом ориентированные комплексы выставляют максимальное число углеводородных цепей. Поверхностная активность, в согласии с принципом независимого действия, определяется природой групп, выходящих на поверхность.

Высказанные соображения о повышенной поверхностной активности параллельно ориентированных комплексов подтверждаются еще тем фактом, что наибольшая величина максимальной адсорбции наблюдается у гомолога с наиболее короткой цепью и быстро убывает в гомологическом ряду по мере роста длины и разветвленности цепи.

Зависимость, существующая во всей области изменения концентрации между поверхностной активностью и поляризацией, наглядно обнаруживается при сопоставлении кривых поверхностное натяжение — активность и удельная объемная поляризация —активность, изображенных на рис. 2 и 3.

Во всех случаях с возрастанием поляризации поверхностное натяжение убывает, и наоборот, причем в первом приближении наклоны обеих кривых пропорциональны друг другу.

## Выводы

. В системах н.-пропиловый спирт — парадихлорбензол, изопро-
вый спирт — парадихлорбензол, изобутиловый спирт—парадихлор-
л, изоамиловый спирт — парадихлорбензол и н.-гептиловый спирт—
дихлорбензол измерены во всей области изменения концентрации
температуре 55° С: а) поверхностные натяжения, б) понижения
и замерзания, в) диэлектрические постоянные, г) плотности.
В системе н.-октадециловый спирт—парадихлорбензол названные вели-
измерены до $N_2=0,3$ включительно, из-за ограниченной раствори-
и спирта.
. Рассчитаны: термодинамическая активность компонентов, адсорбция
тов на границе раствор — воздух, поляризация растворов и поля-
ция спиртов.
. Зависимость, существующая между адсорбцией спиртов и их поля-
цией, может быть сведена к следующим положениям:
а) Если кривая поляризация спирта—состав проходит через максимум,
вая адсорбция спирта—состав также проходит через максимум. Чем
нее выражен максимум на кривой поляризации, тем сильнее он выра-
на кривой адсорбции.
б) Если максимум отсутствует на кривой поляризации, то он отсут-
ет и на кривой адсорбции.
в) Максимумы на кривых поляризации и адсорбции наблюдаются при-
но при одном и том же составе раствора. Обнаружена количественная
исимость между максимумами на кривых адсорбции и на кривых поля-
ции.
г) Кривые, выражающие зависимость удельной объемной поляризации
ктивности с обратным наклоном, повторяют ход кривых зависимости
рхностного натяжения от активности.
. Обсуждена причина аномально большой адсорбции низших спиртов
границе раствор—воздух.

Белорусский гос. университет
имени В. И. Ленина
Химический институт
Минск

Поступила
25.XII.1949

## ЛИТЕРАТУРА

Г. Л. Старобинец и К. С. Старобинец, Журн. физ. химии, 25, 785, 1951.
Л. Б. Таубман, Свойства адсорбционных слоев в растворах, Диссертация, Москва, 1948.
П. А. Ребиндер, Zs. phys. Chem., 121, 103, 1926.
П. А. Ребиндер, Zs. phys. Chem., 129, 161, 1927.
П. И. Воскресенский, Техника лабораторных работ, Госхимиздат, 1948, стр. 228.
Гильдебранд, Растворимость неэлектролитов, русский пер. ГОНТИ, 1938, стр. 19.
G. Hedestrand, Zs. phys. Chem., (B) 2, 428, 1929.
C. Smith a. W. Stoops, Journ. Amer. Chem. Soc., 51, 3312, 1929.
E. Guggenheim a. N. Adam, Proc. Roy. Soc., A, 139, 218, 1933.
Ч. Смайс, Диэлектрическая постоянная и структура молекул. Русск. пер. ОНТИ, 1937, стр. 239.

# СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ В КЕТОНАХ

*Н. А. Словохотова*

В настоящей работе была поставлена задача исследовать харак взаимодействия между солью и растворителем. Объектом исследова были выбраны растворы ряда неорганических солей в ацетоне и аце феноне, а именно растворы бромистого лития, иодистого натрия, азот кислого и иодистого кальция, бромистого цинка в ацетоне, а также ио стого и азотнокислого кальция в ацетофеноне. Все названные соли довол хорошо растворяются в ацетоне со значительным тепловым эффект они образуют с ацетоном комплексы — кристаллоацетонаты, кристал зующиеся в тонких иглах, изоморфных кристаллоалкоголятам тех солей.

## Экспериментальная часть

Ацетон технический обрабатывался перманганатом калия и затем очища выделением его комплекса с иодистым натрием. Сушился над хлористым кальцие перегонялся ($t_к$= 56°±0,1°) над свежепрокаленным поташом. Очищенный аце не обесцвечивал растворенный в нем перманганат калия в течение суток.

Ацетофенон очищался многократной перекристаллизацией, сушился н хлористым кальцием и перегонялся под вакуумом. Ацетон и ацетофенон сохраняли в запаянных стеклянных ампулах.

Иодистый натрий и бромистый литий (химически чистые) многократ перекристаллизовывались из ацетона. Сушились под вакуумом при 130° С 4—6 ча

Азотнокислый кальций (химически чистый) перекристаллизовыва многократно из воды, сушился в сушильном шкафу при 150° С 4 часа.

Иодистый кальций (химически чистый) многократно перекристалл зовывался из воды. Сушился под вакуумом при 200° С 4 часа.

Бромистый цинк (химически чистый) очищался возгонкой в токе уг кислого газа.

Исследованные соли чрезвычайно гигроскопичны, поэтому подготовительн работы проводились в герметической камере в атмосфере сухого воздуха.

Спектры поглощения в инфракрасной области измерялись на монохроматоре авт коллимационного типа. Источником инфракрасного излучения служил штифт Нернст Для области измерений от 3 до 6 μ применялась 60° флюоритовая призма размер 35 × 40 см, для области от 6 до 10 μ — такая же призма из каменной соли.

Кюветами для области измерения от 3 до 7 μ служили флюоритовые пластинк для области от 6 до 11 μ — пластинки из сильвина.

Толщина слоя исследуемого раствора в кювете при всех измерениях равняла 0,02 мм.

Измерения производились при температуре 22—26°. Интенсивность поглощен оценивалась как разность между процентом пропускания инфракрасной радиац данным веществом вблизи соответствующей полосы и процентом пропускания в мин муме полос поглощения.

Так как имелась в виду возможность медленных химических превращений в ра творах солей в ацетоне, спектры поглощения, как правило, измерялись для свеж приготовленных растворов. Измерения длились 2—3 часа, но предварительно в течен 10—15 мин. промерялись основные точки кривой, которые совпадали с последующи измерениями. Повторные измерения производились и через 1—2 суток после пригото ления раствора; заметного изменения кривых не наблюдалось.

Соли азотнокислого и иодистого кальция растворяются в ацетофеноне весь незначительно, но быстро набухают в нем и образуют полупрозрачную распл вающуюся массу сольватированных ацетофеноном солей. Эта масса наносилась н кювету и измерялся спектр ее поглощения.

Спектры комбинационного рассеяния снимались на трехпризменном спектрографе нейной дисперсией 9 Å/мм в области 4350 Å. Ширина щели спектрографа ветствовала 6 см⁻¹ на спектре. Возбуждающей линией была линия ртути 3 см⁻¹. Сравнительная оценка интенсивностей линий производилась визуально ситибальной шкале. Изученные растворы сильно флуоресцируют при облуче- их светом ртутной лампы. Хорошие четкие спектры комбинационного рассея- были получены лишь для раствора иодистого натрия в ацетоне.

## лебательные спектры растворов солей в ацетоне и ацетофеноне

В колебательных спектрах растворов солей в ацетоне и ацетофеноне равнению со спектрами чистых растворителей наблюдаются суще- нные изменения.

. Наряду с полосами поглощения растворителя в спектрах поглощения едованных растворов (рис. 1—3, 5) наблюдаются характерные для ов полосы поглощения группы OH в области 3200—3500 см⁻¹ и группы C в области 1590—1630 см⁻¹. В спектре комбинационного рассеяния истого натрия в ацетоне также наблюдается слабая линия в области ) см⁻¹ области частот C = C.

2. Полосы поглощения группы C = O в спектрах ацетона (1710 см⁻¹) етофенона (1685 см⁻¹) смещаются в спектрах растворов солей в сторону ьших частот на 20—50 см⁻¹.

Полосы поглощения, соответствующие связям C = O и C = C, настоль- близки, что накладываются друг на друга и вместо двух полос погло- ия мы наблюдали одну широкую полосу с двумя минимумами (рис. 1).

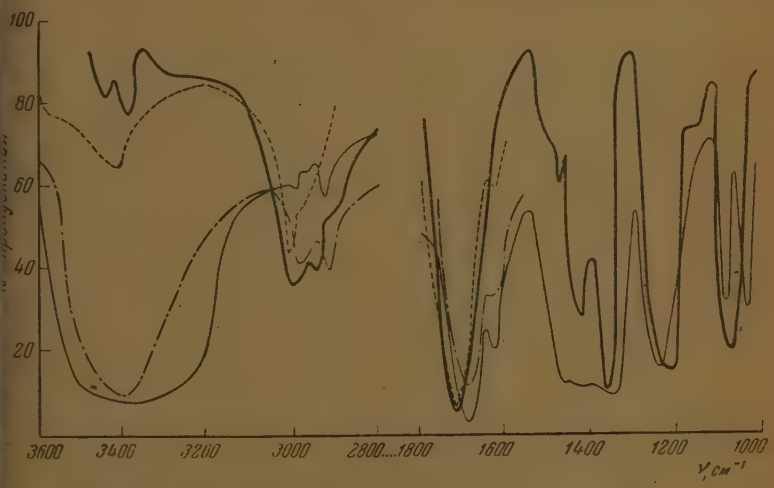



Рис. 1. Спектры поглощения в инфракрасной области ацетона и растворов азотнокислого кальция в ацетоне. Жирная линия—ацетон; растворы $Ca(NO_3)_2$ в ацетоне: ··· 0,05; —·— 0,1; тонкая линия — 0,3 молярных долей $Ca(NO_3)_2$

В некоторых случаях один из этих минимумов выражен не отчетливо виде перегиба кривой или горизонтальной площадки, но совпадение вых при повторных измерениях, а также тот факт, что при увеличении центрации соли эти минимумы в спектрах растворов обозначаются ее резко (например, у растворов азотнокислого кальция в ацетоне), и основание считать подобные перегибы на кривых за минимумы соот- ствующих полос поглощения.

Таблица 1

**Спектры поглощения в инфракрасной области растворов солей в ацетоне и ацетона. Частоты в см⁻¹**

| Компоненты раствора | Ацетон | LiBr в ацетоне | $Ca(NO_3)_2$ в ацетоне | | | Кристаллоацетонат $Ca(NO_3)_2 \cdot CH_3COCH_3$ | $CaJ_2$ в ацетоне | | $ZnBr_2$ в ацетоне |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Концентрация соли в растворе в молярных долях | — | 0,3 | 0,05 | 0,1 | 0,3 | 1 | 0,1 | 0,2 | 0,5 |
| | 3400 (19) | 3500—3200 (75) | 3500—3300 (30) | 3500—3300 (65) | 3500—3200 (65) | 3600—3200 (35) | 3400—3150 (85) | 3450—3150 (90) | 3400—3200 (50) |
| | 3000 (50) | 3005 (12) | 3010 (50) | 2995 (20) | 2990 (7) | 3000 (5) | — | | 2990 (50) |
| | 2960 (45) | 2960 (10) | 2970 (40) | | | | 2945 (35) | 2930 (30) | 2915 (50) |
| | 2925 (30) | 2900 (5) | | 2920 (20) | 2925 (15) | 2920 (15) | 2900 (25) | | |
| | 1710 (85) | 1680 (55) | 1710 (75) | 1685 (60) | 1685 (45) | 1690 (15) | 1690 (80) | 1685 (75) | 1655 (75) |
| | 1470 (30) | 1625 (35) | 1630 (10) | 1630 (20) | 1620 (35) | 1635 (30) | 1590 (40) | 1580 (40) | 1620 (75) |
| | 1420 (80) | 1420 (50) | | | 1470—1300 (45) | 1450—1300 (45) | 1410 (80) | 1420 (55) | 1415 (75) |
| | 1370 (85) | 1370 (60) | | | | | 1370 (90) | 1370 (80) | 1370 (80) |
| | 1220 (80) | 1230 (30) | | | 1230 (55) | | | | 1230 (60) |
| | 1090 (70) | 1090 (25) | | | 1087 (40) | | | | 1085 (55) |
| | | 1035 (10) | | | 1030 (40) | | | | 1025 (15) |

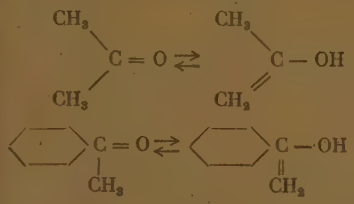
спектре комбинационного рассеяния раствора иодистого натрия в ацеон наряду с линией C = O чистого растворителя в области 1710 см$^{-1}$, юдается смещенная линия C = O в области 1685 см$^{-1}$.

В спектрах поглощения растворов бромистого лития азотнокислого ция, бромистого цинка в ацетоне наблюдаются полосы в области см$^{-1}$, а также линия в этой области в спектре комбинационного еяния иодистого натрия в ацетоне.

Как известно, кето-энольное равновесие в чистых ацетоне и ацетофе- почти полностью смещено в сторону кетонной формы. В их спектрах полос поглощения групп OH и C = C энольной формы.

Слабая полоса поглощения в области 3400 см$^{-1}$ наблюдается как в спек- чистых ацетона и ацетофенона, так и в спектрах других кетонов приписывается обертону колебания карбонильной группы [1].

Появление интенсивных полос поглощения групп OH и C = C пектрах растворов солей в ацетоне и ацетофеноне можно объяснить ь тем, что растворенные соли смещают -энольное равновесие в сторону обра- ния энольных форм:



Энольная форма ацетона в ацетоновых творах солей была обнаружена также кцией на двойную связь с перманганатом ия: при прибавлении к растворам солей твора перманганата калия в ацетоне, окленного в розовый цвет, раствор тотчас сцвечивался. В то же время окраска раса перманганата калия в ацетоне сохрагась несколько суток.

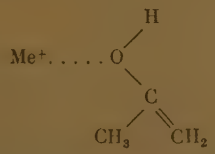
С увеличением концентрации соли в рассре, очевидно, увеличивается энолизация тона, так как интенсивность полос OH и = C в спектрах растворов растет (рис. 1, В кристаллоацетонате азотнокислого каль-, судя по его спектру поглощения (рис. 4), тон находится почти полностью в энольй форме.

Таблица 2

**Спектры комбинационного рассеяния ацетона и раствора иодистого натрия в ацетоне. Частоты в см$^{-1}$**

| Ацетон | Иодистый натрий в ацетоне (концентрация NaJ в растворе 0,2 молярн. доли |
|---|---|
| 3003 (2) | 3007 (1) |
| 2970 (2) | 2970 (2) |
| 2926 (8) | 2923 (6) |
| 1710 (7) | 1710 (8) |
| | 1670 (1) |
| | 1603 (1) |
| 1430 (6) | 1420 (8) |
| 1346 (3) | 1346 (3) |
| 1220 (5) | 1220 (5) |
| | 1145 (2) |
| | 1086 (2) |
| 1071 (4) | 1068 (3) |
| | 1017 (1) |
| 905 (1) | 897 (1) |
| 787 (10) | 786 (10) |
| 533 (4) | 529 (4) |
| 494 (1) | 489 (2) |
| 392 (3) | 386 (3) |

Вероятно, в кристаллоацетонатах солей комплексообразователем слу- ион металла



Это предположение подтверждается тем, что при электролизе раствора aJ в ацетоне при 22° на катоде отделяется энолят натрия $C_3H_5ONa$ [2], и температуре же выше 26°, т. е. выше температуры распада комплекса, катоде отделяется металлический натрий [3].

Таблица 3

**Спектры поглощения в инфракрасной области ацетофенона и систем ацетофенона с солями. Частоты в см$^{-1}$**

| Ацетофенон | Ацетофенон с $Ca(NO_3)_2$ | Ацетофенон с $CaJ_2$ |
|---|---|---|
| 3350 (4) | 3550—3350 (40) | 3500—3300 (35) |
| 3080 (25) | 3075 (15) | 3070 (10) |
| 3035 (25) | 3030 (10) | 3040 (5) |
| 1675 (65) | 1660 (45) | 1660 (20) |
| | 1635 (40) | 1620 (20) |
| 1585 (50) | 1580 (30) | 1580 (25) |
| | 1565 (30) | 1565 (30) |
| 1450 (65) | 1440 (50) | 1450 (30) |

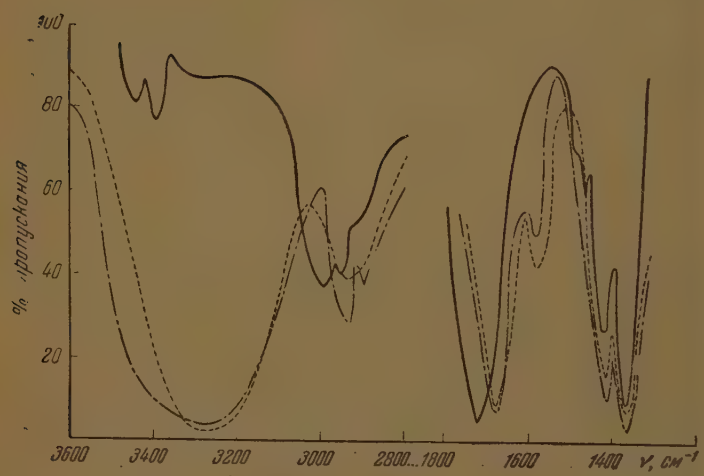
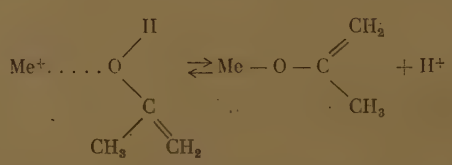



Рис. 2. Спектры поглощения в инфракрасной области ацетона и растворов иодистого кальция в ацетоне. Жирная линия — ацетон; растворы $CaJ_2$ в ацетоне: —·— 0,1, ··· 0,2 молярных долей $CaJ_2$

Взаимодействие между ионом металла и энолом может благоприятств вать отщеплению иона водорода от энола и приводить к образован энолята:




Диссоциацией энола с отщеплением иона водорода можно объясни меньшую интенсивность полосы OH в спектре раствора бромистого цин в ацетоне по сравнению со спектрами других растворов (рис. 3). Очевидн концентрированный раствор бромистого цинка в ацетоне является сол ватокислотой.

Кислотность растворов была испытана с метил-рот, а также были изме-
рН растворов бромистого цинка, азотнокислого кальция, бромистого
ия в ацетоне и чистого ацетона электрометрическим методом с хингид-
ным электродом, и рН раствора иодистого натрия с водородным элек-
одом.

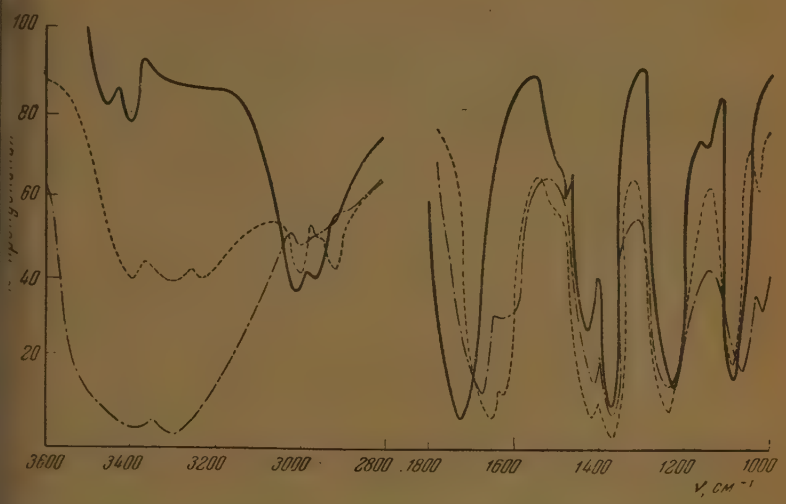



Рис. 3. Спектры поглощения в инфракрасной области ацетона и растворов бромистого лития и бромистого цинка в ацетоне. Жирная линия—ацетон; —·—· раствор LiBr в ацетоне; - - - - раствор $ZnBr_2$ в ацетоне

Результаты измерений даны в табл. 4.

Таблица 4

**рН растворов солей в ацетоне**

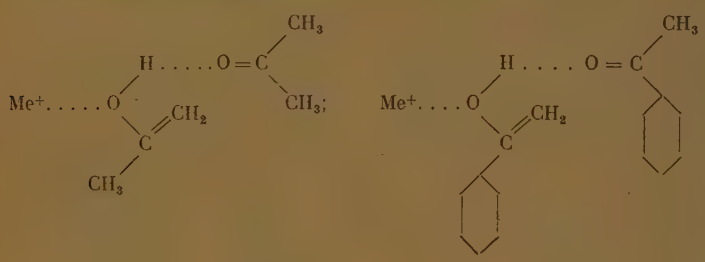
| Соль | Температура измерения | Концентрация соли в ацетоновом растворе в молярных долях | Окраска с метил-рот | рН раствора |
|---|---|---|---|---|
| $ZnBr_2$ . . . . . | 30° | 0,14 | Яркомалиновый | 0,1 |
| $Ca(NO_3)_2$ . . . . . | 30° | 0,14 | Красный | 2,96 |
| LiBr . . . . . | 30° | 0,3 | Оранжевый | 5,2 |
| NaJ . . . . . | 25° | 0,15 | Желтый | 7,00 |

Судя по малому значению рН (<3), растворы бромистого цинка и азотно-
слого кальция в ацетоне можно рассматривать как сильные кислоты.
створ бромистого лития в ацетоне ведет себя как слабая кислота, а реак-
я раствора иодистого натрия в ацетоне нейтральная. Такая оценка кис-
гности справедлива лишь для водных растворов, однако из спектраль-
х данных также вытекает, что ацетоновый раствор бромистого цинка
лжен иметь наиболее кислую реакцию.

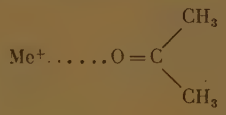
Из этих данных можно заключить, что в растворах изученных со в ацетоне осуществляется переход от ион-дипольного взаимодейст между ионом металла и энолом к ковалентной связи Me — O в эноля металлов.

Положение полос поглощения в области 3500—3200 см$^{-1}$ и их зна тельная ширина (200—300 см$^{-1}$) указывают на существование водород связи.

Водородная связь в растворах солей в ацетоне и ацетофеноне мо образоваться между молекулами энольной формы растворителя, свя ными с ионом металла ион-дипольным взаимодействием, и окружающ эти комплексы молекулами кетоформы растворителя:

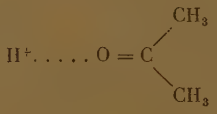


Наличием водородной связи между энольной и кетоформой раство телей объясняются сдвиги полос поглощения карбонильных групп в с рону меньших частот на 20—25 см$^{-1}$. Снижение частоты карбонильн группы возможно за счет ион-дипольного взаимодействия между по жительным ионом металла и отрицательным концом дипольной молеку кетона — кислородом карбонильной группы



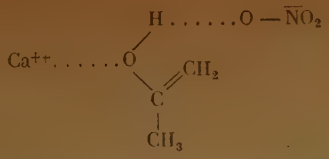
однако такое взаимодействие обычно ведет лишь к небольшому снижен частоты C = O: в спектрах комбинационного рассеяния растворов перхл ратов в ацетоне, по данным Губо, оно не превышает 7 см$^{-1}$ [4].

Наибольшее снижение частоты C = O (55 см$^{-1}$) наблюдается в спект раствора бромистого цинка в ацетоне; оно может быть объяснено образо нием в сильнокислом растворе комплексных ионов, подобных иону оксон при присоединении иона водорода к кетону:



Снижение частоты карбонильной группы, действительно, имеет мес в растворах кетонов в кислотах, что и было показано Шорыгиным [ при исследовании спектров комбинационного рассеяния растворов ацет фенона в уксусной и дихлоруксусной кислотах.

Посредством водородной связи с энолом в комплекс может связывать также анион соли. На наличие водородной связи между нитрат-ионом энолом указывает появление интенсивной полосы поглощения в облас 1030 см$^{-1}$ в спектре раствора азотнокислого кальция в ацетоне




бласти 1050 см$^{-1}$ находится частота полносимметричного колебания рат-иона. В инфракрасном спектре колебание плоского симметричного рат-иона должно быть не активно: в спектрах твердых нитратов в этой асти поглощения действительно нет. Под влиянием водородной связи олом нитрат-ион может сильно деформироваться и симметричное коле- ие может стать активным в инфракрасном спектре.

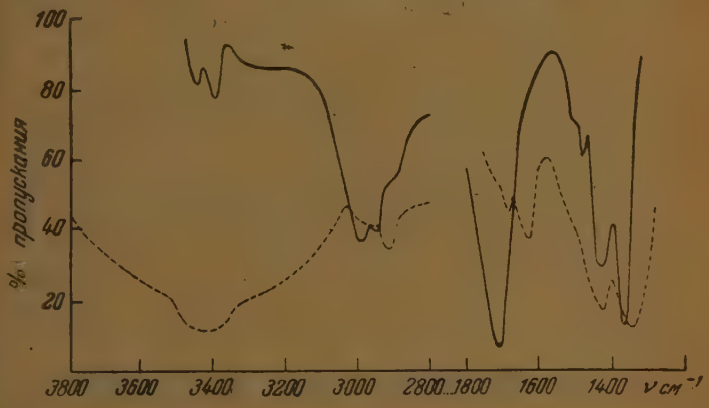



Рис. 4. Спектры поглощения в инфракрасной области ацетона и кристаллоацетоната азотнокислого кальция. Сплошная линия — ацетон; пунктир — $Ca(NO_3)_2 \cdot CH_3COCH_3$

Заметим, что весьма слабые полосы поглощения в области 1030 см$^{-1}$ блюдаются и в спектрах поглощения бромистых лития и цинка в аце- е, а также слабая линия в этой области в спектре комбинационного ссеяния раствора иодистого натрия в ацетоне. Поглощение в этой об- сти наблюдается в спектрах спиртов и приписывается колебанию связи — O [7]. Поэтому указанные частоты в спектрах ацетоновых растворов лей можно отнести к сходному колебанию молекулы энольной формы етона.

Полосу поглощения в области 1030 см$^{-1}$ в спектре раствора азотнокис- го кальция в ацетоне можно рассматривать как наложение двух полос глощения, относящихся к колебанию молекулы энольной формы ацетона к полносимметричному колебанию деформированного под влиянием дородной связи нитрат-иона.

## Кинетика подирования ацетона в ацетоновых растворах солей

Так как ацетон под влиянием растворенной в нем соли энолизуется, соли должны играть роль катализаторов в реакциях, которые идут рез энольную форму, например в реакциях галоидирования, дейтери вания и др. Известно, что скорость реакции галоидирования ацетона нейтральной среде чрезвычайно мала, но реакция ускоряется в кислой щелочной средах.

Нами было изучено влияние солей на скорость иодирования ацето
Содержание иода в растворах определялось титрованием раствором ги

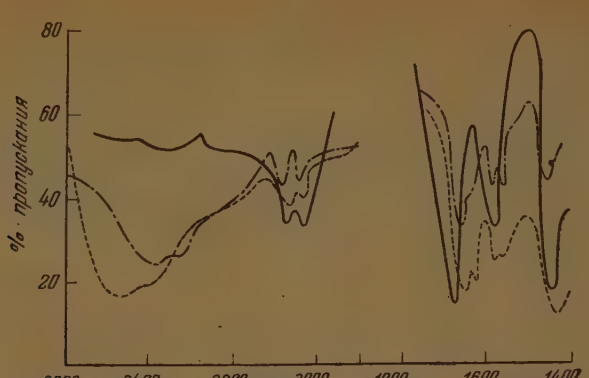



Рис. 5. Спектры поглощения в инфракрасной области ацетофенона и систем ацетофенона с иодистым и азотнокислым кальцием. Сплошная линия—ацетофенон; —·—· $CaJ_2$ с ацетофеноном; пунктир—$Ca(NO_3)_2$ с ацетофеноном

сульфита проб, взятых через определенные промежутки времени пос
добавления иода.

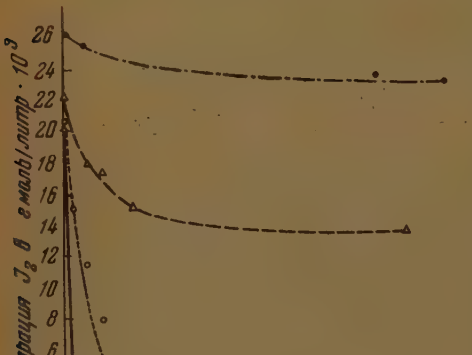



Рис. 6. Кинетика иодирования ацетона в присутствии солей

При отсутствии солей ко
центрация иода в ацетоне
течение 46 час. не измен
лась; следовательно, ес
реакция ацетона с иодом
идет, то чрезвычайно медле
но. Напротив, реакция иод
рования ацетона в присутс
вии солей заметно ускоряет
(табл. 5).

Как видно из рис. 6, ко
центрация иода при реакц
иодирования ацетона в ра
творах солей сначала пада
быстро. Наибольшая скорос
иодирования ацетона в н
чальной стадии реакции на
людается у раствора бромв
того цинка и наименьшая —
раствора иодистого натри

Прежде всего идет иод
рование уже находящейся
растворе энольной форм
ацетона: чем больше степе
энолизации ацетона в растворе, тем быстрее падает концентрация ио
со временем. Образование прочного комплекса соли с энольной форм
ацетона способствует сдвигу кето-энольного равновесия в сторону обр
зования энольной формы.

Данные по кинетике иодирования ацетона в растворах солей указыва
на то, что наиболее прочный комплекс образуется в растворе бромисто

:а в ацетоне и наименее прочный комплекс, главным образом за счет диполь-ного взаимодействия, образуется ацетоном с иодистым натрием.

вывод вполне согласуется с вы-м, сделанным ранее из исследова-спектров инфракрасного погло-ия растворов.

Таблица 5

**Кинетика иодирования ацетона в присутствии солей**

($t = 22°$ C)

| Соль | Концентрация соли в молярных долях | Время час., мин. | Концентрация иода г-моль/литр · $10^3$ |
|---|---|---|---|
| NaJ . . . . | 0,065 | 0,05 | 26 |
| | | 1,10 | 25,5 |
| | | 20,15 | 23,6 |
| | | 24,40 | 23,1 |
| LiBr . . . | 0,082 | 0,00 | 20,5 |
| | | 1,30 | 17,9 |
| | | 2,30 | 17,3 |
| | | 4,30 | 15 |
| | | 22,15 | 13,7 |
| $Ca(NO_3)_2$ . . | 0,048 | 0,00 | 22,2 |
| | | 0,30 | 15 |
| | | 1,30 | 11,3 |
| | | 2,30 | 7,9 |
| | | 3,30 | 3,4 |
| | | 4,15 | 2,5 |
| | | 5,30 | 2,3 |
| | | 19,15 | 1,2 |
| $ZnBr_2$ . . . | 0,15 | 0,00 | 20,3 |
| | | 0,40 | 1,6 |

3 растворах бромистого цинка, нокислого кальция, бромистого ия в ацетоне, имеющих кислую цию, наряду с иодированием кул ацетона в энольной форме, анных в комплексах с солями, подирование не связанных моле-ацетона, катализируемое ионами рода.

Вторая стадия реакции иодирова-ацетона в ацетоновых растворах й протекает медленно. Эта стадия ветствует участкам кривых на 6 с малым углом наклона к оси ссс — оси времени. В опыте с рас-ром бромистого цинка в ацетоне участок кривой не был получен, как была оттитрована только а порция раствора через 40 мин. ле добавления к раствору иода. льнейшее титрование было невоз-кно вследствие того, что раствор елтел.

Интересно отметить, что эти уча-и кривых почти параллельны друг гу, т. е. скорость иодирования тона во второй стадии реакции не зависит от природы растворенной и. Это говорит о том, что во второй стадии реакции скорость иодиро-ия лимитируется скоростью энолизации ацетона без катализирующего яния каких-либо ионов. Очевидно, ионы водорода, имеющиеся в аце-овых растворах солей, принимают непосредственное участие в первой дии реакции, и ионы металлов прочно связываются с молекулами аце-а, проиодированными на первой стадии реакции.

## Выводы

1. Получены спектры поглощения в инфракрасной области растворов омистого лития, азотнокислого и иодистого кальция, бромистого цинка цетоне, иодистого и азотнокислого кальция в ацетофеноне, а также спектр мбинационного рассеяния иодистого натрия в ацетоне. Показано, что и растворении солей в ацетоне и ацетофеноне происходят глубокие мические изменения: под влиянием взаимодействия с солью происходит регруппировка атомов в молекуле растворителя — энолизация кетона. связи с этим следует напомнить вывод Менделеева о том, что «неопреде-нные химические соединения, например растворы, нельзя резко от-ить от определенных или так называемых истинных химических соеди-ний» [8].

2. Измерен спектр поглощения в инфракрасной области кристалло-етоната азотнокислого кальция. Показано, что ацетон в комплексе солью находится в форме энола.

3. Измерены pH растворов солей в ацетоне. Растворы бромист цинка, азотнокислого кальция, бромистого лития в ацетоне имеют кисл реакцию. Это указывает на то, что взаимодействие между ионом мета и энолом может быть настолько сильным, что энол диссоциирует с отщеп нием иона водорода и образованием энолята соответствующего метал

4. Посредством водородной связи с энолом в комплекс связываю анионы солей и молекулы кето-формы ацетона.

5. Изучена кинетика иодирования ацетона в ацетоновых раство солей. Энолизация ацетона в растворах солей способствует значительн ускорению реакции иодирования ацетона.

Приношу глубокую благодарность Я. К. Сыркину и П. П. Шорыг за постановку и руководство работой. Благодарю также Н. М. Гопшт и Д. Н. Шигорина за помощь в работе и ценные советы.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
3.IV.1950

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. Lecomte, C. R., **180**, 1481, 1925.
2. M. G. Levi, M. Voguera, Gazetta chimica Italiana, **35**, 286, 1905.
3. H. E. Patten, W. R. Mott Chem. News, **100**, 319, 1909.
4. J. Goubeau, Zs. phys. Chem., **36**, 45, 1937.
5. П. П. Шорыгин, Журн. физ. хим., **21**, 1125, 1947.
6. H. W. Thomson, P. Thorkington, Journ. Chem. Soc., 640, 1945.
7. Th. G. Kujmzelis, Zs. f. Phys., **109**, 586, 1938.
8. Д. И. Менделеев. Сочинения, 4, ОНТИ, 1937, стр. 151.

# СИММЕТРИЧНАЯ ЭЛЕКТРИЗАЦИЯ КАПЕЛЬ ПРИ МЕХАНИЧЕСКОМ РАСПЫЛЕНИИ ЖИДКОСТЕЙ

*Г. Л. Натансон*

В предыдущей работе [1] были экспериментально исследованы заряды капель тумана, получаемого пульверизацией жидкостей с очень низкой концентрацией ионов ($<3\cdot10^{-9}$ моль/л). При этом было найдено, что в исследованной области радиусов капель (0,5—2 μ) зарядка симметрична по знаку, т. е. число положительных и отрицательных капель данного размера одинаково. Полученные данные были истолкованы с точки зрения флуктуационного механизма происхождения зарядов, согласно которому заряды на каплях образуются в результате флуктуаций числа ионов в том элементарном объеме внутри распыляемой жидкости, из которого произошла рассматриваемая капля.

В настоящей работе экспериментально исследована электризация капель (для той же области радиусов) при распылении жидкостей со значительно более высокой концентрацией ионов (от $2\cdot10^{-7}$ до 0,8 моль/л). Полученные результаты обсуждены с точки зрения флуктуационного механизма явления.

## Методика

Для целей настоящего исследования желательно было иметь жидкости с возможно более низким первоначальным содержанием ионов, концентрацию которых можно было произвольно увеличивать путем растворения подходящего электролита. Выбор жидкостей ограничивался требованием низкой испаряемости, так как капли, полученные при распылении, не должны были изменять своего первоначального размера в течение 5—6 сек., проходящих от момента их образования до окончания процесса измерения. Практически пригодными оказались лишь жидкости с температурой кипения свыше 300° и выше.

Для исследования были взяты следующие системы:

1. Растворы триизобутиламмоний-пикрата и тетраизоамиламмоний-иодида в трикрезилфосфате. Технический трикрезилфосфат очищался перегонкой в вакууме, а затем взбалтывался в течение 1—2 час. при 70° с 25—30% по весу прокаленной $Al_2O_3$. Полученный растворитель ($d_4^{25}$ = 1,168, $\eta_{25}$= 0,738 пуаза) имел собственную электропроводность $1,66\cdot10^{-10}$ мо/см. Диэлектрическая постоянная (6,92 при 40° и частоте 300 гц [2]) в дальнейших расчетах принималась равной 7,5 при 25°.

2. Растворы тетраизоамиламмоний-иодида в дибутилфталате. Для опытов употреблялся технический дибутилфталат, очищенный перегонкой в вакууме ($d_4^{20}$ = 1,048, $\eta$ = 0,207 пуаза). Собственная электропроводность растворителя достигала $1,21\cdot10^{-10}$ мо/см. Диэлектрическая постоянная, любезно измеренная Е. Н. Гурьяновой, оказалась равной 6,438 при 25° и частоте 300 гц. В дальнейших расчетах принималась $D_{20}$= 6,5.

3. Растворы той же соли в касторовом масле. Для опытов употреблялось сухое медицинское касторовое масло ($d_4^{25}$ = 0,957, $\eta_{25}$=6,83 пуаза) с собственной электропроводностью $4,56\cdot10^{-12}$ мо/см. Диэлектрическая постоянная (4,578 при 20° [3]) принималась в расчетах равной 4,5 при 25°.

4. Растворы KCl в глицерине ($\eta_{20}$=12,4 пуаза) и глицерино-водной смеси (75% по весу глицерина, $\eta_{20}$= 0,339). Глицерино-водная смесь такого состава имела при 20° упругость паров воды, близкую к упругости паров воды в воздухе, служившем для распыления. Для еще лучшего приближения к состоянию равновесия воздух, служивший для распыления, перед опытом барботировал в течение нескольких часов через систему. У полученных таким образом растворов не было обнаружено заметного изменения размеров капель во время измерения.

Измерения зарядов и размеров распыляемых капель производились фотограф ским осцилляционным методом Фукса и Петрянова [4]. Фотографирование траекто частиц производилось на пленке чувствительностью H. D. : 14 400. Методика пр водства опыта, измерений и обработки результатов не отличалась от изложенной в п дыдущей работе [1], за исключением того, что в опытах с глицерино-водными раств ми воздух, служивший для распыления, не подвергался специальной осушке. Н центрация ионов для растворов в глицерине и глицерино-водной смеси принима равной концентрации соли. Для растворов алкиламмонийных солей в трикрезил сфате, дибутилфталате и касторовом масле число ионов в единице объема вычисля из величины удельной электропроводности раствора $\chi$ по формуле $N = \frac{6{,}06 \cdot 10^{23}}{\lambda_0}$ где $S$ — фактор, учитывающий влияние междуионных сил на подвижность ио вычисляемый по способу Шидловского [5]. Поправка, связанная с этим фактор не превышала 2% для растворов с ионной концентрацией $10^{-6}$ моль/л и составл 3—7% для растворов с ионной концентрацией $10^{-5}$ моль/л. Для растворов с ионной к центрацией выше $10^{-4}$ моль/л $S$ принималось равным 1,1. Эквивалентная электро водность при бесконечном разведении вычислялась на основании закона Вальде принимая для триизобутиламмоний-пикрата в трикрезилфосфате $\lambda_0\eta = 0{,}510$ а для тетраизоамиламмоний-иодида $\lambda_0\eta = 0{,}54$, где 0,54 — среднее значение из д ных Вальдена по 13 различным растворителям со значениями $\lambda_0\eta$ от 0,45 до 0,62, которых в 9 случаях значения $\lambda_0\eta$ лежат между 0,52 и 0,59 [6]. Величина удельн электропроводности определялась при значениях выше $3{,}7 \cdot 10^{-10}$ мо/см (сопротивле в применявшейся ячейке $6 \cdot 10^6$ ом) на мостике переменного тока с конденсатором пе менной емкости и заземлением по Вагнеру, при частотах 500—1000 гц. Работа мост проверялась определением сопротивления систем, составленных из соединенн параллельно известного омического сопротивления и известной емкости. Значен удельной электропроводности ниже $3{,}7 \cdot 10^{-10}$ мо/см определялись по силе постоянн тока, проходящего через ячейку при известном напряжении, измеряемой при помо стрелочного или зеркального гальванометра, а также в интервале от $3{,}7 \cdot 10^{-10}$ $2{,}5 \cdot 10^{-11}$ мо/см при помощи мостика постоянного тока при напряжении на мостике 130 V. Растворы в дибутилфталате и трикрезилфосфате при измерениях с постоянн током показывали довольно быстро устанавливающуюся поляризацию, вследствие че значения сопротивления, измеренные по силе начального постоянного тока, оказы лись всегда процентов на 10 выше измеренных переменным током. В касторовом мас поляризация происходила очень медленно, и значения сопротивления, измерен по силе постоянного тока, довольно точно совпадали с измеренными переменным токо Для наиболее разбавленных растворов во всех трех упомянутых растворителях с ственная электропроводность растворителя составляла 18—35% от электропроводно раствора. При вычислении концентрации ионов условно принималось, что подвижно ионов, присутствующих в чистом растворителе, равна подвижности ионов раствореннн алкиламмонийной соли, чем, конечно, вносилась известная неточность в значен ионных концентраций наиболее разбавленных растворов. Для растворов тетраизоам аммоний-иодида в касторовом масле двух наиболее высоких концентраций и раствор триизобутиламмоний-пикрата в трикрезилфосфате трех наиболее высоких концентр ций увеличение эквивалентной электропроводности с увеличением концентрации у зывало на образование в этих растворах комплексных ионов. Связанное с этим изм нение подвижности ионов не учитывалось при вычислении ионных концентрац В опытах измерялась всегда электропроводность раствора до и после распылен Полученные значения обычно различались между собой, иногда до 10%. Ионные к центрации растворов рассчитывались из значений электропроводности, являющих средними из измеренных до и после пульверизации.

Результаты опытов представлены на рис. 1—3. Для иллюстрац характера распределения капель по величине и знаку заряда для неко рых систем приведены также таблицы, в которых экспериментальн данные разбиты на ряд классов по величине заряда *. Как правило, сре няя абсолютная величина заряда капель вычислялась на основании резул татов измерения около 150 частиц. Для такого числа наблюдений мож утверждать с вероятностью в 90%, что случайное отклонение измерен средней абсолютной величины заряда от математического ожидания эт величины не превысит 10%.

* Для систем с большим средним зарядом капель частицы с зарядом в несколь единиц трудно было отличить от незаряженных. Поэтому в этих случаях части с зарядом менее 3—4 считались, как незаряженные.

## Обсуждение результатов

В табл. 1 приведены данные, показывающие распределение капель по знаку заряда для исследованных систем.

Таблица 1

| Система | Число заряжен. капель | | |
|---|---|---|---|
| | − | + | всего |
| Триизобутиламмоний-пикрат в трикрезилфосфате | 661 | 715 | 1376 |
| Тетраизоамиламмоний-иодид в трикрезилфосфате | 278 | 296 | 574 |
| Тетраизоамиламмоний-иодид в дибутилфталате | 629 | 673 | 1302 |
| Тетраизоамиламмоний-иодид в касторовом масле | 742 | 753 | 1495 |
| KCl в глицерине и 75% глицериноводной смеси | 690 | 627 | 1317 |

Рассмотрение данных таблицы показывает, что распределение капель по знаку заряда является в основном симметричным, хотя и имеются некоторые небольшие отклонения. Для растворов триизобутиламмоний-пикрата в трикрезилфосфате имеется избыток положительных частиц над отрицательными в 3,9%, при вероятном случайном отклонении 1,8%. Вероятность получить для данного числа измерений случайное отклонение больше найденного составляет 14,6%. Для растворов тетраизоамиламмоний-иодида в трикрезилфосфате имеется избыток положительных частиц над отрицательными в 3,1% при вероятном отклонении для данного числа измерений 2,8%. Для растворов в дибутилфталате имеется избыток положительных частиц над отрицательными в 3,4% при вероятном отклонении 1,9%. Вероятность получить случайное отклонение больше найденного составляет 22,3%. Для растворов в касторовом масле избыток положительных частиц над отрицательными составляет 0,7% при вероятном отклонении 1,7%. Для растворов KCl в глицерине и глицерино-водной смеси имеется избыток в 4,8% отрицательных частиц при вероятном отклонении для данного числа измерений 1,9%. Вероятность получить случайное отклонение больше найденного составляет 8,3%. Хотя из приведенных цифр и получается впечатление о наличии некоторого побочного фактора, способствующего появлению небольшого избытка положительных частиц для растворов алкиламмонийных солей и отрицательных — для растворов KCl, но влияние этого фактора мало, вследствие чего имеющийся материал пока недостаточен для его более серьезного обсуждения.

С целью анализа экспериментального материала и сопоставления его с флуктуационной теорией рассмотрим сперва количественные выводы, к которым приводит последняя. Согласно флуктуационной теории симметричной электризации капель при распылении жидкостей, заряды на каплях образуются в результате флуктуаций числа ионов в том элементарном объеме внутри распыляемой жидкости, из которого произошла рассматриваемая капля. Строгий вывод величины флуктуационных зарядов дан в приложении. Здесь мы приведем лишь очень простой наглядный расчет, пригодный для оценки предельных случаев.

Вероятность образования флуктуационного заряда $\sigma$ в объеме $v$ для бинарно-одновалентного электролита определяется выражением

$$W = W_0 e^{-\frac{F_1+F_2}{kT}} = W_0 \exp\left(-\frac{\sigma^2}{4Nv} - \frac{\sigma^2\varepsilon^2}{2CkT}\right),$$

где $F_1$ и $F_2$— осмотическая и электрическая работы образования флук-
ации, $N$ — среднее число ионов одного знака в 1 см$^3$, $\varepsilon$ — заряд элект-
на, $C$ — электростатическая емкость рассматриваемого элементарн-
объема при условии, что распределение ионов в растворе является рав-
весным для данного значения $\sigma$.

Отсюда для средней абсолютной величины заряда получим

$$\overline{|\sigma|} = \sqrt{\frac{4NvCkT}{2\pi Nv\varepsilon^2 + \pi CkT}}.$$

Величину $C$ для сферического, цилиндрического и плоского флукту-
ционного объема проще всего получить из выражений для емкости сфер-
ческого, цилиндрического и плоского конденсаторов. При этом в качес-
расстояния между обкладками нужно взять величину $\varkappa^{-1}$ (радиус ионн-
атмосферы), когда линейный размер флуктуационного объема настоль-
меньше $\varkappa^{-1}$, что нормальное диффузное распределение ионов устанавл-
вается только снаружи флуктуационного объема, и величину $2\varkappa^{-1}$, ко-
линейный размер флуктуационного объема настолько больше $\varkappa^{-1}$, что ди-
фузное распределение ионов устанавливается также и внутри флуктуацио-
ного объема [1].

При этом получим, когда линейный размер объема значительно боль-
$\varkappa^{-1}$,

$$\left.\begin{array}{ll}\text{для сферического объема} & \varkappa R \gg 1,\ C = \frac{\varkappa R^2 D}{2},\ \overline{|\sigma|} = \sqrt{\frac{2NS}{\pi\varkappa}};\\ \text{для цилиндрического объема} & \varkappa r \gg 1,\ C = \frac{\varkappa r l D}{4},\ \overline{|\sigma|} = \sqrt{\frac{2NS}{\pi\varkappa}};\\ \text{для плоского объема} & \varkappa h \gg 1,\ C = \frac{\varkappa S D}{8\pi},\ \overline{|\sigma|} = \sqrt{\frac{2NS}{\pi\varkappa}}\end{array}\right\}$$

($S$ — поверхность объема $v$). Этот случай соответствует $F_2 \gg F_1$.

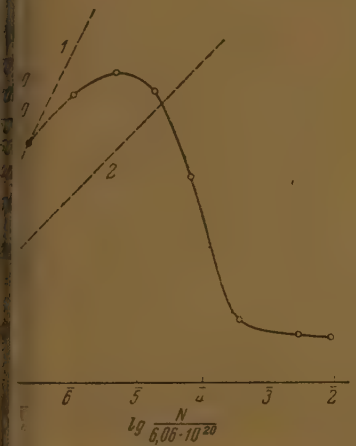
Когда линейный размер объема значительно меньше $\varkappa^{-1}$, получ-

$$\left.\begin{array}{ll}\text{для сферического объема } \varkappa R \ll 1, & C = RD,\ \overline{|\sigma|} = \sqrt{\frac{4Nv}{\pi}};\\ \text{для цилиндрического объема } \varkappa r \ll 1, & C = -\frac{lD}{2\ln\varkappa r},\ \overline{|\sigma|} = \sqrt{\frac{4Nv}{\pi}};\\ \text{для плоского объема } \varkappa h \ll 1, & C = \frac{\varkappa S D}{4\pi},\ \overline{|\sigma|} = \sqrt{\frac{4Nv}{\pi}}.\end{array}\right\}$$

Этот случай соответствует $F_1 \gg F_2$. Заряды, вычисляемые по формулам (
(3) и (4), согласно флуктуационной теории должны фиксироваться на ка-
лях при распылении жидкости.

На рис. 1 в билогарифмическом масштабе приведены данные опыт-
по распылению растворов триизобутиламмоний-пикрата в трикрезилф-
фате, показывающие зависимость среднего абсолютного заряда капе-
радиуса 1,5 μ (класс 1,4—1,6 μ) от концентрации ионов в жидкости (табл.
Рисунок показывает, что кривая зависимости $\overline{|\sigma|}$ от $N$ проходит че-
максимум. Согласно формулам (2), (3) и (4) величина $\overline{|\sigma|}$ для распыляем-
капель должна непрерывно возрастать с увеличением концентрации ион-

ко нетрудно понять, что практически такое возрастание не может беспредельным. Действительно, заряды, вычисляемые по формулам 3) и (4), соответствуют только тому случаю, когда рассматриваемый туационный объем находится внутри массы жидкости и вокруг него ет установиться распределение ионов, соответствующее равновесию ограниченно протяженном электролите. В процессе выделения матриваемого объема из массы жидкости и отрыва его от последней овесное распределение ионов будет изменяться и величина работы, ующейся для образования данного флуктуационного заряда в новых вниях, будет увеличиваться. Поэтому заряд, соответствующий равно-ю в момент отрыва капли, будет ниже, чем соответствующий равно-ю внутри жидкости. Вследствие этого в процессе отрыва возникнет к избыточных ионов от отрываемой капли к массе жидкости, и заряд ли начнет уменьшаться. Этот процесс будет, конечно, иметь место любой концентрации ионов, однако эффективность его будет опреде-ся соотношением между «временем отрыва» капли и временем, потреб-для разряда капли. Так как время разряда будет сильно уменьшаться величением концентрации ионов (электропроводности жидкости), то которого значения $N$ величина $|\bar{\sigma}|$ должна начать падать с увеличением центрации ионов, что и наблюдается на опыте.




1. Триизобутиламмоний-пикрат в резилфосфате. ● — чистый растворитель

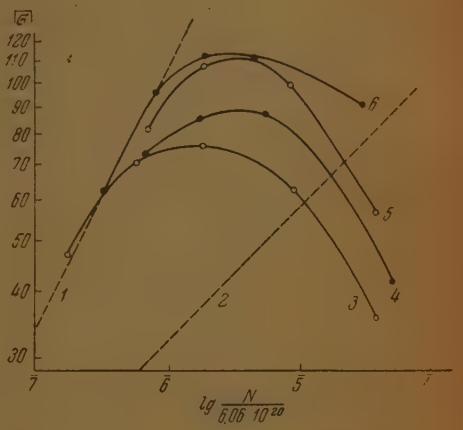



Рис. 2. *3* — $(C_5H_{11})_4NJ$ в дибутилфталате, давление распыления 55 мм рт. ст.; *4* — $(C_5H_{11})_4NJ$ в трикрезилфосфате; *5* — $(C_5H_{11})_4NJ$ в дибутилфталате, давление распыления 365 мм рт. ст.; *6* — $(C_5H_{11})_4NJ$ в касторовом масле

С этим объяснением причины падения заряда капель при увеличении нцентрации ионов согласуются данные по влиянию интенсивности рас-ления и вязкости жидкости на величину электризации капель, пред-авленные кривыми *3—6* рис. 2. Влияние интенсивности распыления рактеризуется сравнением кривых *3* и *5*, из которых кривая *3* передает ыты по распылению растворов тетраизоамиламмоний-иодида в дибу-лфталате при давлении распыления (перепад давления на пульвериза-ре) 55 мм рт. ст. (линейная скорость воздуха при входе в пульвериза-р равна 110 м/сек), а кривая *5* — опыты с той же системой при давле-ии распыления 365 мм рт. ст. Так как увеличение давления распыления провождается многократным увеличением частичной концентрации бразующегося тумана, то для уменьшения распыляемого количества и

сохранения такой частичной концентрации тумана, которая необходим чтобы траектории отдельных частиц на пленке не сливались между со и могли быть промерены раздельно, подводящая жидкость трубочка пу веризатора была в опытах кривой *5* значительно сужена. Сравнение к вых *3* и *5* показывает, что увеличение давления распыления в 6.6 (увеличение линейной скорости распыляющего потока воздуха в $\sqrt{6.6}$ =2.6 раза) смещает начало падения величины заряда в сторону больш концентраций ионов, благодаря чему увеличивается максимальный зар и величина заряда в области нисходящей ветви кривой. Если учесть, ч увеличение давления распыления, как это естественно предположи сопровождается уменьшением времени отрыва капли, то увеличен максимального заряда легко объяснить тем, что разряд капли в проце отрыва происходит при этих условиях в меньшей степени.

Совершенно аналогично можно объяснить различие между резуль тами распыления растворов в дибутилфталате ($\eta_i = 0{,}297$), трикрез фосфате ($\eta_i = 0{,}738$) и касторовом масле ($\eta_i = 6{,}83$) (кривые *3*, *4* и *6* рис. Эти опыты, так же как и все остальные, проводились в одном и том пульверизаторе, без изменения диаметра подводящей жидкость трубочк Так как увеличение вязкости жидкости при одном и том же давлен распыления сильно снижает частичную концентрацию образующего тумана, а при достаточно большом повышении вязкости процесс распыл ния вообще прекращается, если не увеличивать давление распыления, опыты эти велись при различных давлениях распыления: 55 мм рт. с для дибутилфталата (кривая *3*), 90 мм рт. ст. для трикрезилфосфата (кр вая *4*) и 285 мм рт. ст. для касторового масла (кривая *6*). Поэтому п сравнении этих опытов нужно учитывать изменение двух факторов: вя кости и давления распыления. Влияние последнего было уже обсужде выше. Увеличение вязкости может иметь двоякую роль. С одной сторон оно может при прочих равных условиях увеличивать время отрыва, с др гой стороны, обратно пропорционально увеличению вязкости уменьшает подвижность ионов. Оба эти фактора влияют противоположным образо на эффект разряда в процессе отрыва капли и могут до некоторой степен компенсировать друг друга. Сравнение кривых *5* и *6*, снятых при близки значениях давления распыления (365 и 285 мм рт. ст.) и сильно различ ющихся вязкостях (0.297 и 6.83 пуаза), показывает, как будто, что вли ние вязкости на уменьшение подвижности ионов имеет несколько больш значение.

Рассчитать теоретически эффект разряда довольно трудно без знани «морфологии» процесса распыления. Простейшее предположение, ч $-\frac{d\sigma}{dt} = k_1\sigma N\gamma$, $k_1 = \frac{4\pi \cdot 300\varepsilon}{D \cdot 9654}$, дающее верхнюю границу для величин эффекта разряда, приводит к спаду кривой после максимума, значительн более крутому, чем это имеет место фактически. Во всяком случае эт оценка показывает, что упомянутый эффект разряда достаточен по вели чине, чтобы объяснить наблюдаемый резкий спад заряда при увели чении концентрации ионов.

С большей определенностью можно дать теоретическую оценку пре дельной величине заряда, которую следует ожидать для предельно боль шой концентрации ионов. Для случая, когда эффект разряда бесконечн велик, среднюю абсолютную величину заряда отрываемой капли можн вычислить по формуле [2], если знать величину электростатическо емкости капли в момент ее отрыва. В качестве предельной величины дающей нижнюю границу для величины заряда, можно взять емкост уединенной капли $C = R$, что дает для очень больших $N$

$$\overline{\sigma} = \sqrt{\frac{2RkT}{\pi\varepsilon^2}}, \qquad (5$$

| c моль/л | χ мо/см | $N$ $6{,}06\cdot10^{23}$ моль/л | Число капель с абсолютным зарядом: 0—9 | 10—19 | 20—29 | 30—39 | 40—49 | 50—59 | 60—69 | 70—79 | 80—89 | 90—99 | 100—109 | 110—119 | 120—129 | 130—139 | 140—149 | 150—159 | 160—169 | 170—179 | 180—189 | 190—199 | 200—209 | 210—219 | 220—229 | 230—239 | 250—259 | 260—269 | 270—279 | 280—289 | 290—299 | 310—319 | 330—339 | 340—349 | 370—379 | Общее число капель: + | − | Всего | $\lvert\delta\rvert$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| — | $1{,}69\cdot10^{-10}$ | $2{,}45\cdot10^{-7}$ | 17 | 17 | 13 | 20 | 15 | 18 | 10 | 10 | 9 | 4 | 3 | 1 | 6 | 8 | 3 | 1 | 2 | | | | 1 | | | | | | | | | | | | | 68 | 75 | 150 | 51,6 |
| $1{,}98\cdot10^{-5}$ | $8{,}35\cdot10^{-10}$ | $1{,}22\cdot10^{-6}$ | 10 | 8 | 15 | 9 | 12 | 9 | 9 | 10 | 9 | 13 | 7 | 3 | 10 | 5 | 4 | 3 | 2 | 2 | 3 | 2 | 1 | 1 | 1 | | | | | | | | | | | 69 | 77 | 151 | 78,5 |
| $2{,}04\cdot10^{-5}$ | $3{,}77\cdot10^{-9}$ | $5{,}63\cdot10^{-6}$ | 7 | 10 | 8 | 12 | 11 | 10 | 8 | 11 | 8 | 5 | 10 | 7 | 7 | 2 | 7 | 5 | 2 | 1 | 4 | 3 | 3 | | | 1 | 1 | 1 | 2 | | | 1 | 2 | 1 | 1 | 67 | 81 | 154 | 96,7 |
| $1{,}37\cdot10^{-4}$ | $1{,}33\cdot10^{-8}$ | $2{,}03\cdot10^{-5}$ | 13 | 18 | 14 | 12 | 10 | 13 | 6 | 5 | 6 | 10 | 7 | 1 | 6 | 2 | 3 | 2 | 1 | 5 | | 4 | 2 | 2 | 2 | 1 | | 3 | | 1 | 1 | | | 2 | | 75 | 72 | 152 | 81,3 |
| $1{,}57\cdot10^{-3}$ | $4{,}55\cdot10^{-8}$ | $7{,}27\cdot10^{-5}$ | 27 | 35 | 22 | 16 | 10 | 11 | 11 | 4 | 2 | 2 | | 3 | | | 2 | 1 | 1 | 2 | | 1 | | | | | | | | | | | | | | 74 | 75 | 152 | 38,3 |
| $1{,}31\cdot10^{-2}$ | $2{,}21\cdot10^{-7}$ | $3{,}52\cdot10^{-4}$ | 68 | 50 | 20 | 5 | 3 | 3 | | 1 | | | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 72 | 72 | 151 | 13,8 |
| $8{,}53\cdot10^{-2}$ | $1{,}91\cdot10^{-6}$ | $3{,}05\cdot10^{-3}$ | 90 | 38 | 14 | 1 | | 1 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 60 | 79 | 145 | 9,5 |
| $2{,}07\cdot10^{-1}$ | $5{,}67\cdot10^{-6}$ | $9{,}04\cdot10^{-3}$ | 85 | 46 | 11 | 1 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 58 | 81 | 144 | 9,3 |

**Раствор тетраизоамиламмоний-иодида в касторовом масле.** Таблица 4

Концентрация ионов $8{,}76\cdot10^{-7}$ моль/л. Давление распыления $p = 285$ мм рт. ст. $t° = 25°$ С

| Радиус μ | Число капель с абсолютным зарядом: 0—9 | 10—19 | 20—29 | 30—39 | 40—49 | 50—59 | 60—69 | 70—79 | 80—89 | 90—99 | 100—109 | 110—119 | 120—129 | 130—139 | 140—149 | 150—159 | 160—169 | 170—179 | 180—189 | 190—199 | 200—209 | 210—219 | 220—229 | 230—239 | 240—249 | 250—259 | 260—269 | 270—279 | 280—289 | 290—299 | 320—329 | 330—339 | 340—349 | 350—359 | 360—369 | 420—429 | Общее число капель: + | − | Всего | $\lvert\delta\rvert$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,5 – 0,75 | 37 | 41 | 34 | 16 | 7 | 7 | 5 | 1 | | 2 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 66 | 72 | 150 | 22,4 |
| 0,6 – 0,85 | 37 | 34 | 25 | 10 | 19 | 7 | 8 | 6 | 3 | | 1 | | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 69 | 64 | 151 | 28,4 |
| 0,75—0,8 | 31 | 19 | 25 | 14 | 13 | 17 | 9 | 7 | 9 | 1 | 2 | 3 | 1 | | | | | | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | 76 | 62 | 152 | 38,4 |
| 0,9 – 1,0 | 16 | 18 | 17 | 20 | 10 | 13 | 10 | 7 | 8 | 4 | 5 | 9 | 9 | 2 | | 5 | 1 | | | 1 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | 72 | 74 | 156 | 58,1 |
| 1,15—1,25 | 12 | 16 | 12 | 7 | 16 | 13 | 6 | 7 | 6 | 6 | 6 | 5 | 11 | 3 | 9 | 3 | 4 | 2 | 1 | | 1 | 1 | | | | 2 | 1 | | | | | | | | | | 65 | 78 | 150 | 74,9 |
| 1,4 – 1,6 | 7 | 14 | 8 | 16 | 9 | 11 | 5 | 7 | 10 | 4 | 6 | 3 | 4 | 7 | 7 | 5 | 2 | 1 | 3 | 1 | 2 | 2 | 3 | 1 | 3 | 1 | | | 2 | 1 | | 1 | 1 | | 1 | | 71 | 71 | 148 | 95,2 |
| 1,8 – 2,1 | 3 | 3 | 3 | 1 | 3 | 1 | 5 | 5 | 4 | 3 | 3 | 2 | 1 | 3 | 2 | 1 | 4 | | 4 | 2 | 5 | 1 | 1 | 3 | | | | 1 | | 1 | | 1 | | 2 | 1 | 1 | 32 | 36 | 71 | 138,3 |

Таблица 3

| Радиус μ | Число капель с абсолютным зарядом: 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 | 31 | 32 | 33 | 34 | 35 | 36 | 37 | 38 | 40 | 41 | 42 | 50 | Общее число капель: − | + | Всего | $\overline{\lvert\sigma\rvert}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Триизобутиламмоний-пикрат в трикрезилфосфате. Конц. ионов = 0,009 моль/л. $p$=95 мм рт. ст. $t°$ = 25°C** | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 0,5—0,6 | 12 | 20 | 17 | 12 | 13 | 17 | 18 | 13 | 6 | 5 | 6 | 6 | 2 | 3 | 2 | | | 2 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 72 | 70 | 154 | 5,00 |
| 0,8—0,9 | 5 | 9 | 14 | 13 | 17 | 9 | 11 | 12 | 13 | 10 | 10 | 4 | 3 | 5 | 5 | | | 2 | 3 | 2 | | 1 | 1 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 76 | 69 | 150 | 6,93 |
| 1,4—1,6 | 5 | 5 | 10 | 8 | 14 | 11 | 4 | 9 | 8 | 11 | 12 | 7 | 5 | 3 | 3 | 4 | 2 | 6 | | 4 | 4 | 1 | 2 | | 1 | 1 | 2 | | | | | | | | | | | | 1 | | 1 | | | 58 | 81 | 144 | 9,33 |
| 1,8—2,1 | 4 | 4 | 4 | 3 | 5 | 3 | 3 | 3 | 4 | 2 | 6 | 4 | 4 | 4 | 5 | 3 | 2 | 2 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 1 | | | 1 | 1 | | | | 1 | | | | | 1 | | | | | | | 38 | 39 | 81 | 11,1 |
| **KCl в 75% глицерино-водной смеси. $c$ = 0,01 моль/л. $p$ = 120 мм рт. ст. $t°$ = 20°C** | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 0,6—0,7 | 8 | 10 | 16 | 13 | 19 | 14 | 15 | 12 | 7 | 10 | 3 | 5 | 6 | 3 | 6 | 6 | | | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 77 | 69 | 154 | 6,10 |
| 1,2—1,4 | 5 | 8 | 5 | 8 | 10 | 11 | 10 | 12 | 8 | 2 | 9 | 5 | 6 | 4 | 9 | 6 | 3 | 4 | 6 | 1 | 4 | | 4 | 1 | 3 | 3 | 1 | 1 | | | | 2 | | 1 | | | | 1 | | | | | | 82 | 66 | 153 | 10,6 |
| 1,8—2,1 | 5 | 5 | 6 | 11 | 8 | 7 | 5 | 12 | 10 | 3 | 6 | 4 | 7 | 8 | 8 | 4 | 7 | 7 | 4 | 2 | 6 | 3 | 5 | | | 2 | 2 | 1 | 4 | 1 | | | 1 | | | | 1 | | | | | 1 | | 76 | 75 | 156 | 11,6 |
| **KCl в 75% глицерино-водной смеси. $c$ = 0,8 моль/л. $p$ = 120 мм рт. ст. $t°$ = 20°C** | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 0,5—0,6 | 13 | 16 | 15 | 11 | 13 | 14 | 6 | 8 | 11 | 11 | 2 | 3 | 6 | 5 | 4 | 3 | 4 | 1 | 1 | | | | | 1 | | 1 | | | | | | | | | | | | | | 1 | | | | 75 | 62 | 150 | 6,39 |
| 0,7—0,8 | 6 | 10 | 14 | 13 | 17 | 14 | 14 | 10 | 13 | 6 | 4 | 6 | 2 | 3 | 2 | 3 | 4 | 5 | 2 | 1 | 1 | | | | 1 | | | | 1 | | | | | | | | | | | | | | | 82 | 64 | 152 | 6,88 |
| 1,1—1,3 | 6 | 9 | 8 | 15 | 9 | 12 | 13 | 5 | 8 | 9 | 5 | 3 | 8 | 4 | 8 | 5 | 4 | 2 | 3 | 2 | 3 | 1 | 1 | 1 | | 1 | | 1 | | | 1 | | | | | | | 1 | | | | | 1 | 74 | 69 | 149 | 8,91 |
| 1,5—1,8 | 5 | 6 | 10 | 6 | 10 | 5 | 7 | 5 | 6 | 1 | 4 | 3 | 3 | 2 | 3 | 1 | 4 | 2 | 5 | 1 | 2 | 1 | 1 | | 2 | | | | 2 | 1 | | | | | | | | | 1 | | 1 | 2 | | 46 | 51 | 102 | 10,0 |
| **KCl в глицерине. $c$ = 0,8 моль/л. $p$ = 540 мм рт. ст. $t°$ = 20°C** | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 0,6—0,7 | 9 | 13 | 11 | 16 | 12 | 14 | 17 | 13 | 8 | 5 | 3 | 6 | 4 | 1 | 5 | 3 | 4 | 1 | 4 | 2 | | | | 1 | 1 | 1 | | | 1 | | | | | | | | | | | | | | | 70 | 75 | 154 | 6,77 |
| 0,9—1,1 | 5 | 10 | 7 | 13 | 8 | 11 | 12 | 10 | 8 | 6 | 6 | 10 | 5 | 5 | 6 | 4 | 3 | 4 | 2 | 4 | 2 | 2 | 1 | 2 | 1 | | 1 | | 1 | | | | | | | 1 | | | | | | | | 78 | 67 | 150 | 8,94 |
| 1,3—1,5 | 2 | 1 | 2 | 2 | 3 | 3 | 7 | 4 | 4 | 1 | 3 | 3 | 2 | 4 | 2 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 1 | 3 | 3 | | | | | | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

если считать, что капля образуется в результате отрыва жидкой ,— емкость уединенного вытянутого цилиндра, что дает

$$\overline{|\sigma|} = \sqrt{\frac{1{,}11 \cdot R\beta^{2/3} kT}{\pi\varepsilon^2 \ln \beta}}, \qquad (6)$$

— отношение длины цилиндра к его радиусу, а $R$ — радиус капли, м которой равен объему цилиндра.

кспериментальные данные, относящиеся к четырем наиболее концен- рованным из исследованных растворов, приведены на рис. 3, показы- цем в билогарифмическом масштабе зависимость величины заряда от vса капли, и в табл. 3. Прямая линия *2* между экспериментальными ами на рис. 3 проведена под наклоном 0,5, что соответствует пропор-

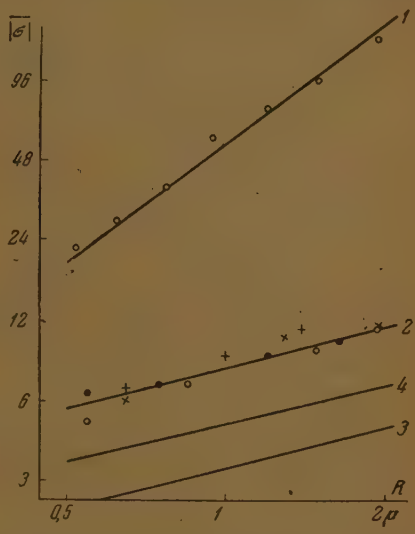



Рис. 3. *1* — тетраизоамиламмоний-иодид в касторовом масле (концентрация ионов 8, 76·10⁻⁷ моль/л; *2* — ○ — триизобутиламмоний-пикрат в трикрезилфосфате (концентрация ионов 9,04·10⁻⁸ моль/л, × — 0,01 *M* KCl в 75% глицерино-водной смеси, — 0,8 *M* KCl в глицерине, + ● — 0,8 *M* KCl в 75% глицерино-водной смеси

альности заряда корню квадратному из радиуса капли. Близость ний зарядов, полученных для совершенно различных систем, при ентрациях ионов от $1 \cdot 10^{-2}$ до 0,8 моль/л указывает на то, что измерен- ля этих растворов величины зарядов действительно близки к предель- Исследованный интервал радиусов слишком мал, чтобы при данной й зависимости от радиуса с уверенностью можно было утверждать опорциональности заряда именно корню квадратному из радиуса, ко существенно, что эта зависимость значительно менее резкая, области низких концентраций ионов, где эффектом разряда можно бречь и заряд пропорционален радиусу в степени 1,5 (кривая *1* 3). На рис. 3 отложены также теоретические кривые, выражающие имость (5) — кривая *3* и (6) — кривая *4* (для трикрезилфосфата). леднем случае величина β вычислялась по формуле Вебера для рас- на капли вязкого жидкого цилиндра под действием сил поверхност- натяжения [7]. Как видно из рисунка, вычисленные кривые *3* и *4* льно передают характер зависимости заряда от радиуса, но лежат экспериментальной, что вполне соответствует ожиданию, так применение значений емкости уединенных объемов должно заведомо как это видно из формулы (2), преуменьшенные значения заряда. ет подчеркнуть, что вычисления по формулам (5) и (6) носят вполне ютный характер, т. е. не содержат ни одной взятой из опыта посто- і.

Перейдем теперь к рассмотрению экспериментальных данных, относящихся к области восходящей ветви кривых заряд — концентрация ионов (рис. 1 и 2), для которой эффект разряда капель в процессе отрыва практически отсутствует. Теоретические значения средней абсолютной величины флуктуационного заряда сферического объема, вычисленные по формуле (11), переходящей в этой области концентраций ионов ($\varkappa R_0$ = 10—25) в предельное выражение (3), представлены на рис. 1 и 2 пунктирными прямыми *2* (для $D$ = 7,5 (трикрезилфосфат) и $R_0$ = 1,5 $\mu$). Как видно из рисунков, экспериментально найденные значения заряда распыленных капель лежат в широком интервале концентраций значительно выше теоретических для сферического объема. Пунктирные прямые *1* на рис. 1 и 2 передают значения флуктуационного заряда для капель радиуса 1,5 $\mu$, вычисленные по формуле (4), теоретически справедливой лишь для случая значительно более низких концентраций ионов ($\varkappa R_0 \ll 1$), когда межионным взаимодействием можно пренебречь (величина заряда тогда зависит от формы элементарного объема, из которого произошла капля и диэлектрической постоянной жидкости). Как видно из рисунков, опытные точки в области, где эффектом разряда можно пренебречь, для всех исследованных систем ложатся именно около этой прямой *1*. То, что этот результат не является случайным, подтверждается также результатами измерения зависимости величины заряда от радиуса капель в этой области концентраций ионов. В верхней части рис. 3 нанесены в билогарифмическом масштабе результаты, полученные для растворов тетраизоамиламмоний-иодида в касторовом масле при концентрации ионов $8{,}76 \cdot 10^{-7}$ моль (табл. 4). Прямая *1* между опытными точками на этом рисунке вычислена по теоретической формуле (4) и имеет, в соответствии с этой, наклон 1,5. [Формула (3) дала бы наклон, равный 1.] Такая же зависимость заряда от радиуса наблюдается и для всех других исследованных систем в этой области концентраций ионов. Таким образом соответствие опытных данных формуле (4) сохраняется во всем исследованном интервале радиусов. Однако оно требует специального объяснения, так как неравенство $F_2 \ll F_1$, являющееся условием справедливости формулы (4), не выполняется в данной области концентраций ионов ($\varkappa R_0 \gg 1$).

Попытки найти объяснение указанному явлению не привели к удовлетворительному результату. Формально можно было бы предположить, что распыляемые капли образуются из элементарных объемов жидкости с линейным размером значительно меньше $\varkappa^{-1}$. Однако это приводит к малоправдоподобным аномально растянутым формам элементарных объемов. Возможно, что найденный эффект сможет быть объяснен учетом при вычислении флуктуаций влияния механических сил внутренней турбулентного движения распыляемой жидкости. Однако пока вопрос о том, почему наблюдаемые заряды в этой области концентраций ионов соответствуют флуктуациям невзаимодействующих частиц, в то время как теоретически должно быть учитываемо междуионное взаимодействие, остается открытым.

Само собой разумеется, что в случаях, когда зарядка в основном несимметрична (баллоэлектрический эффект), наряду с флуктуационным (объемным) механизмом зарядки существенную роль играют и другие (поверхностные) факторы [8].

## Выводы

В работе экспериментально исследована электризация капель при механическом распылении жидкостей в зависимости от концентрации ионов в жидкости (в интервале от $10^{-7}$ до 1 моль/л) и радиуса капель (в интервале от 0,5 до 2$\mu$). Полученные результаты обсуждены с точки зрения флуктуационного механизма происхождения зарядов капель.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

Флуктуации плотности заряда в ионизированной жидкости были вычислены разными методами автором [9] и М. А. Леонтовичем [10]. Здесь излагается более простой способ расчета, основанный на применении уравнения Пуассона — Больцмана, лежащего в основе теории электролитов Дебая — Гюккеля, и теоремы статистической механики [11], согласно которой при вычислении флуктуаций из выражения (1) энергии $F = F_1 + F_2$ должно быть взято для условий равновесия, соответствующих данному $\sigma$.

Работа образования определенного распределения ионов может быть записана в виде [9, 10]

$$F = F_1 + F_2 = \frac{kT}{2Nw\varepsilon^2}\int_0^\infty \rho^2 dv + \frac{1}{2}\int_0^\infty \varphi\rho dv = \frac{2\pi}{D\varkappa^2}\int_0^\infty \rho\left(\rho + \frac{\varkappa^2 D}{4\pi}\varphi\right) dv, \tag{7}$$

$\rho$ — объемная плотность заряда, $\varphi$ — потенциал, $w$ — фактор валентности.

Возьмем некоторый флуктуационный объем $v_0$ с зарядом $\sigma$. Тогда для условий равновесия по уравнению Больцмана при $\varepsilon\varphi \ll kT$ будем иметь при $v > v_0$

$$\rho = -\varepsilon\left(Ne^{\frac{\varepsilon\varphi}{kT}} - Ne^{-\frac{\varepsilon\varphi}{kT}}\right) = -2N\varepsilon^2\frac{\varphi}{kT} = -\frac{\varkappa^2 D}{4\pi}\varphi,$$

$$\rho + \frac{\varkappa^2 D}{4\pi}\varphi = 0; \tag{8}$$

$v < v_0$

$$\rho = \varepsilon\left[\left(N + \frac{\rho_0}{2\varepsilon}\right)e^{\frac{\varepsilon(\varphi_0-\varphi)}{kT}} - \left(N - \frac{\rho_0}{2\varepsilon}\right)e^{-\frac{\varepsilon(\varphi_0-\varphi)}{kT}}\right] = \frac{\varkappa^2 D}{4\pi}(\psi - \varphi),$$

$$\rho + \frac{\varkappa^2 D}{4\pi}\varphi = \frac{\varkappa^2 D}{4\pi}\psi, \tag{9}$$

$\rho_0$ и $\varphi_0$ — объемная плотность заряда и потенциал в центре объема $v_0$, $\psi = \varphi_0 + \frac{4\pi}{\varkappa^2 D}\rho_0$.

Подставляя (8) и (9) в (7), получим

$$F = \frac{\psi}{2}\int_0^{v_0} \rho dv = \frac{\sigma\varepsilon\psi}{2}.$$

Обозначая $\Phi = \frac{\psi}{\sigma\varepsilon}$ и принимая во внимание (1), получим

$$\overline{\sigma^2} = \frac{kT}{\Phi\varepsilon^2}. \tag{10}$$

Значение $\frac{\psi}{\sigma\varepsilon} = \Phi$ вычисляется при помощи уравнения Пуассона из условий непрерывности потенциала и его производной на границе флуктуационного объема. При этом принимается во внимание, что в бесконечности $\varphi = 0$, а в центре флуктуационного объема по соображениям симметрии $\varphi' = 0$.

Для сферического объема получим

при $R > R_0$ $\quad R\varphi'' + 2\varphi' - \varkappa^2 R\varphi = 0, \quad \varphi R = Ae^{-\varkappa R};$

при $R < R_0$ $\quad R(\varphi - \psi)'' + 2(\varphi - \psi)' - \varkappa^2 R(\varphi - \psi) = 0, (\varphi - \psi)R = B(e^{-\varkappa R} - e^{\varkappa R}).$

Из условий непрерывности $\varphi$ и $\varphi'$ при $R = R_0$ и $\int_0^{R_0} \varkappa^2 D R^2(\psi - \varphi)\, dR = \sigma\varepsilon.$

Принимая во внимание (10), получим

$$\overline{\sigma^2} = \frac{DkT}{2\varkappa\varepsilon^2}\left(\varkappa^2 R_0^2 e^{-2\varkappa R_0} + 2\varkappa R_0 e^{-2\varkappa R_0} + e^{-2\varkappa R_0} + \varkappa^2 R_0^2 - 1\right). \quad (1$$

Для цилиндрического объема

при $r > r_0$ $\quad r\varphi'' + \varphi' - \varkappa^2 r\varphi = 0, \quad \varphi = AK_0(\varkappa r),$

при $r < r_0$ $\quad r(\varphi - \psi)'' + (\varphi - \psi)' - \varkappa^2 r(\varphi - \psi) = 0, \quad \varphi - \psi = BI_0(\varkappa r),$

где $K_0$ и $I_0$ — функции Бесселя мнимого аргумента.

Принимая во внимание условия непрерывности при $r = r_0$ и $\frac{1}{2}\int_0^{r_0} \varkappa^2 DLr(\psi -$

$dr = \sigma\varepsilon$, получим ($L$ — длина цилиндра):

$$\overline{\sigma^2} = \frac{1}{2\varepsilon^2}\,\frac{L\varkappa r_0 DkTK_1(\varkappa r_0)\,I_1(\varkappa r_0)}{K_0(\varkappa r_0)\,I_1(\varkappa r_0) + K_1(\varkappa r_0)\,I_0(\varkappa r_0)}. \quad (1$$

Для плоского объема (в центре объема $x = 0$)

при $x > x_0$ $\quad \varphi'' - \varkappa^2\varphi = 0, \quad \varphi = Ae^{-\varkappa x};$

при $x < x_0$ $\quad (\varphi - \psi)'' - \varkappa^2(\varphi - \psi) = 0, \quad \varphi - \psi = B(e^{-\varkappa x} + e^{\varkappa x}).$

Из условий непрерывности при $x = x_0$ и $\frac{1}{4\pi}\int_0^{x_0} \varkappa^2 D\Sigma(\psi - \varphi)\,dx = \frac{\sigma\varepsilon}{2}$, вводя то-

щину объема $h = 2x_0$, получим ($\Sigma$ — площадь сечения)

$$\overline{\sigma^2} = \frac{1}{4\pi\varepsilon^2}\varkappa\Sigma DkT\left(1 - e^{-\varkappa h}\right). \quad (1$$

Если плоский объем примыкает к поверхности жидкости, то на границе ($x =$ 0 имеем прежнее условие $\varphi' = 0$. Аналогично предыдущему получим

$$\overline{\sigma^2} = \frac{1}{8\pi\varepsilon^2}\varkappa\Sigma DkT\left(1 - e^{-2\varkappa h}\right). \quad (14$$

Формулы (11) — (14) при $\varkappa R_0 \gg 1$, $\varkappa r_0 \gg 1$ и $\varkappa h \gg 1$ переходят в (3), а при $\varkappa R_0 \ll 1$ $\varkappa r_0 \ll 1$ и $\varkappa h \ll 1$ в (4).

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
3.IV.1950

## ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Л. Натансон, Журн. физ. химии, **23**, 304, 1949.
2. M. Elliot, R. Fuoss, Journ. Amer. Chem. Soc. **61**, 294, 1939.
3. СТЭ, т. III, стр. 67.
4. Н. А. Фукс и И. В. Петрянов, Журн. физ. химии, **4**, 567, 1933; И. В. Петрянов, П. В. Лисовский и Г. Л. Натансон, Зав. лаб., 1219 1948.
5. R. Fuoss, T. Shedlovsky, Journ. Am. Chem. Soc. **71**, 1496, 1949.
6. П. Вальден. Изв. Ак. Наук, 567, 1913; Z. phys. Chem. **140**, 121, 1929; 14 421, 1929; **153**, 1, 1931; **160**, 362, 1932; **163**, 334, 1933; **165**, 23, 1933.
7. K. Weber, Z. ang. Math. u Mech. 2, 1931. Перевод в сборнике «Двигател внутреннего сгорания», т. I, стр. 25, М.— Л., 1936.
8. Г. Л. Натансон, ДАН, **73**, 975, 1950.
9. Г. Л. Натансон, ДАН, **53**, 119, 1946; **59**, 83, 1948.
10. М. А. Леонтович, ДАН, **53**, 115, 1946.
11. М. А. Леонтович, Статистическая физика, М., 1944, стр. 122.

# ЛЕДОВАНИЕ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ $SbBr_3 \cdot AlBr_3$ В БРОМИСТОМ МЫШЬЯКЕ КАК РАСТВОРИТЕЛЕ

*Е. Я. Горенбейн и Е. Е. Крисс*

наших предыдущих исследованиях концентрированных электролит- растворов [1] было показано, что аномальная молекулярная электропро- ость является свойством, присущим высококонцентрированным элект- тным растворам как в растворителях с большой, так и с малой ектрической постоянной.

аномальная молекулярная электропроводность, как это было впервые зано А. Н. Сахановым [2], проявляется и в растворителях с большой ектрической постоянной при учете фактора вязкости. Коррегирован- молекулярная электропроводность с ростом концентрации в раство- лях с большой диэлектрической постоянной проходит через минимум тем увеличивается.

растворителях с малой диэлектрической постоянной при учете вяз- и максимум молекулярной электропроводности исчезает [1].

величение коррегированной молекулярной электропроводности с возра- ием концентрации электролита, по нашему мнению, должно идти до пор, пока не будет достигнута предельная концентрация (электролит т находиться в жидком состоянии при температуре опыта, диэлект- — растворитель — отсутствует). Наивысшая коррегированная электро- одность должна соответствовать коррегированной электропроводности ивидуального электролита. Проверка этого положения затрудняется что, как правило, температура плавления соли выше температуры ния растворителя.

Учитывая сказанное, необходимо было подобрать такую систему, на рой можно было бы проверить влияние диэлектрика на проводимость, ная от индивидуального жидкого электролита. Электролитом для й системы мы подобрали комплексное соединение $SbBr_3 \cdot AlBr_3$, оящее из солей, не проводящих практически тока в индивидуальном ком состоянии; сам же комплекс в расплавленном состоянии является ним проводником тока. Состав комплекса $SbBr_3 \cdot AlBr_3$ был уста- ен при помощи термического анализа [3] и изучения других свойств кости, электропроводности, удельных весов) на полном интервале центраций [1]. От растворителя требовалось, чтобы температура кипе- его была выше температуры плавления электролита, чтобы он сме- ался с электролитом во всех отношениях и не образовывал бы ического соединения как с комплексом, так и с его составными ями ($SbBr_3$ или $AlBr_3$).

Наши опыты показали, что этим условиям отвечает бромистый мышьяк. По данным термического анализа $AsBr_3$ с $AlBr_3$ дает эвтектику [3], $SbBr_3$ образует твердый раствор [4]. Это дает основание полагать, и комплекс $SbBr_3 \cdot AlBr_3$ не будет образовывать химического соеди- ия с $AsBr_3$. Поэтому мы исследовали электропроводность, вязкость и льные веса системы $SbBr_3 \cdot AlBr_3 - AsBr_3$ в широком интервале кон- траций при различных температурах.

## Исходные вещества и метод работы

Бромистый алюминий и бромистая сурьма были получены по способу, уже ра описанному [1].

Бромистый мышьяк получали действием брома на мышьяк. (Колбу наполн соответствующим количеством очищенного брома, помещали ее в охладителн смесь и через горло колбы малыми порциями прибавляли хорошо измельчен мышьяк). Полученный препарат несколько раз перегоняли и собирали в ампу которые по наполнении запаивались.

Методика приготовления растворов и техника измерений описаны в ра одного из авторов [1].

Электропроводность измерялась в сосудах с притертой пробкой. Электроди платинировались.

Цвет растворов был светложелтым.

## Электропроводность, вязкость, удельные веса

Мы уже указывали, что ни бромистый алюминий, ни бромис сурьма не образуют с бромистым мышьяком проводящие ток раство Комплекс $SbBr_3 \cdot AlBr_3$ в индивидуальном жидком состоянии хорошо п водит ток. Поэтому систему $SbBr_3 \cdot AlBr_3 - AsBr_3$ можно рассматрив как бинарную, состоящую из электролита $SbBr_3 \cdot AlBr_3$ и диэлектр $AsBr_3$.

Для того чтобы не загромождать работу большим цифровым матер лом, мы приводим данные только для четырех температур (85, 90, 100°), сведенные в табл. 1—4 и графики для всех эксперименталь данных по вязкости и электропроводности. В первых столбцах табл приведены весовые проценты комплекса, во вторых — удельные в $d_{4°}$, в третьих — удельные электропроводности ($\varkappa$), в четвертых — р ведения в миллилитрах ($\varphi$), в пятых — молекулярные электропров ности ($\mu$), в шестых — вязкости ($\eta$) в пуазах, в седьмых — коррегиров ные молекулярные электропроводности ($\mu'$), вычисленные по форму $\mu' = \mu \frac{\eta_p}{\eta_0}$, где $\eta_p$ и $\eta_0$ соответственно вязкости раствора и растворит при температуре опыта.

Таблица 1

**Система $SbBr_3 \cdot AlBr_3 - AsBr_3$ при 85°**

| Вес. % $SbBr_3 \cdot AlBr_3$ | $d_{4°}$ | $\varkappa \cdot 10^3$ | $\varphi$ | $\mu$ | $\eta \cdot 10^3$ | $\mu'$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 3,232 | | | | 1,518 | |
| 16,26 | 3,231 | 0,89 | 1195,5 | 1,06 | 1,785 | 1,25 |
| 32,86 | 3,253 | 1,21 | 587,6 | 0,71 | 2,381 | 1,12 |
| 41,41 | 3,264 | 2,52 | 464,7 | 1,17 | 2,873 | 2,22 |
| 51,94 | 3,276 | 4,56 | 369,2 | 1,68 | 3,745 | 4,15 |
| 59,92 | 3,286 | 6,09 | 319,0 | 1,94 | 4,668 | 5,97 |
| 67,85 | 3,304 | 7,66 | 280,2 | 2,15 | 6,115 | 8,65 |
| 77,31 | 3,310 | 8,55 | 245,5 | 2,10 | 8,422 | 11,65 |
| 86,83 | 3,330 | 8,92 | 217,3 | 1,94 | 12,623 | 16,11 |
| 95,40 | 3,341 | 8,57 | 197,1 | 1,69 | 18,987 | 21,14 |
| 100,00 | 3,346 | 8,03 | 187,6 | 1,51 | 23,466 | 23,34 |

Необходимо отметить, что электропроводность комплекса $SbBr_3 \cdot AlBr$ несколько отличается от ранее полученных значений, что, повидимому объясняется трудностью получения точного эквимолекулярного соотнош

Таблица 2

**Система $SbBr_3 \cdot AlBr_3$ — $AsBr_3$ при 90°**

| Вес. % $SbBr_3 \cdot AlBr_3$ | $d_{4^0}$ | $\chi \cdot 10^3$ | $\varphi$ | $\mu$ | $\eta \cdot 10^2$ | $\mu'$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 3,219 | | | | 1,467 | |
| 16,26 | 3,217 | 0,87 | 1200,7 | 1,04 | 1,715 | 1,22 |
| 32,86 | 3,239 | 1,20 | 590,2 | 0,71 | 2,228 | 1,08 |
| 41,41 | 3,251 | 2,57 | 466,6 | 1,20 | 2,659 | 2,17 |
| 51,94 | 3,265 | 4,78 | 370,5 | 1,77 | 3,399 | 4,11 |
| 59,92 | 3,274 | 6,49 | 320,2 | 2,08 | 4,191 | 5,94 |
| 67,85 | 3,291 | 8,24 | 281,3 | 2,32 | 5,468 | 8,64 |
| 77,31 | 3,298 | 9,40 | 246,9 | 2,32 | 7,440 | 11,75 |
| 86,83 | 3,319 | 10,15 | 218,0 | 2,21 | 10,805 | 16,30 |
| 95,40 | 3,330 | 9,87 | 197,7 | 1,95 | 15,954 | 21,22 |
| 100,00 | 3,335 | 9,15 | 188,2 | 1,72 | 19,561 | 22,93 |

Таблица 3

**Система $SbBr_3 \cdot AlBr_3$ — $AsBr_3$ при 95°**

| Вес. % $SbBr_3 \cdot AlBr_3$ | $d_{4^0}$ | $\chi \cdot 10^3$ | $\varphi$ | $\mu$ | $\eta \cdot 10^2$ | $\mu'$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 3,206 | | | | 1,407 | |
| 16,26 | 3,204 | 0,85 | 1205,6 | 1,02 | 1,664 | 1,21 |
| 32,86 | 3,225 | 1,17 | 592,7 | 0,70 | 2,098 | 1,04 |
| 41,41 | 3,238 | 2,61 | 468,5 | 1,22 | 2,496 | 2,17 |
| 51,94 | 3,251 | 4,98 | 372,1 | 1,85 | 3,139 | 4,13 |
| 59,92 | 3,261 | 6,94 | 321,5 | 2,23 | 3,840 | 6,09 |
| 67,85 | 3,277 | 8,84 | 282,5 | 2,49 | 4,975 | 8,83 |
| 77,31 | 3,286 | 10,36 | 247,3 | 2,56 | 6,608 | 12,04 |
| 86,83 | 3,307 | 11,23 | 218,8 | 2,46 | 9,439 | 16,49 |
| 95,40 | 3,318 | 11,10 | 198,5 | 2,20 | 13,715 | 21,47 |
| 100,00 | 3,322 | 10,25 | 188,9 | 1,93 | 16,399 | 22,49 |

Таблица 4

**Система $SbBr_3 \cdot AlBr_3$ — $AsBr_3$ при 100°**

| Вес. % $SbBr_3 \cdot AlBr_3$ | $d_{4^0}$ | $\chi \cdot 10^3$ | $\varphi$ | $\mu$ | $\eta \cdot 10^2$ | $\mu'$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 3,193 | | | | 1,328 | |
| 16,26 | 3,191 | 0,82 | 1210,5 | 0,99 | 1,624 | 1,21 |
| 32,86 | 3,210 | 1,16 | 595,5 | 0,69 | 1,979 | 1,03 |
| 41,41 | 3,225 | 2,64 | 470,4 | 1,24 | 2,360 | 2,20 |
| 51,94 | 3,237 | 5,14 | 373,7 | 1,92 | 2,912 | 4,21 |
| 59,92 | 3,247 | 7,25 | 322,9 | 2,34 | 3,546 | 6,25 |
| 67,85 | 3,263 | 9,38 | 283,8 | 2,66 | 4,485 | 8,98 |
| 77,31 | 3,274 | 11,25 | 248,2 | 2,79 | 5,880 | 12,36 |
| 86,83 | 3,295 | 12,28 | 219,6 | 2,70 | 8,282 | 16,82 |
| 95,40 | 3,307 | 12,32 | 199,1 | 2,45 | 11,780 | 21,76 |
| 100,00 | 3,313 | 11,55 | 189,5 | 2,19 | 13,957 | 23,02 |

ия вследствие возгонки компонентов при сплавлении, а также степенью чистоты препаратов. Поэтому при получении нового комплекса изучаемые войства вновь измерялись.

На рис. 1 и 2 представлены зависимости удельной электропроводнос и вязкости от концентрации электролита $SbBr_3 \cdot AlBr_3$. Вследствие ки сталлизации комплексов при температурах ниже 85° измерения при эт температурах не удалось провести на всем интервале концентраці Изотермы удельной электропров ности имеют максимум, который сд гается с повышением температуры сторону более высоких концентрац и имеет тенденцию к исчезновени С повышением температуры удельн

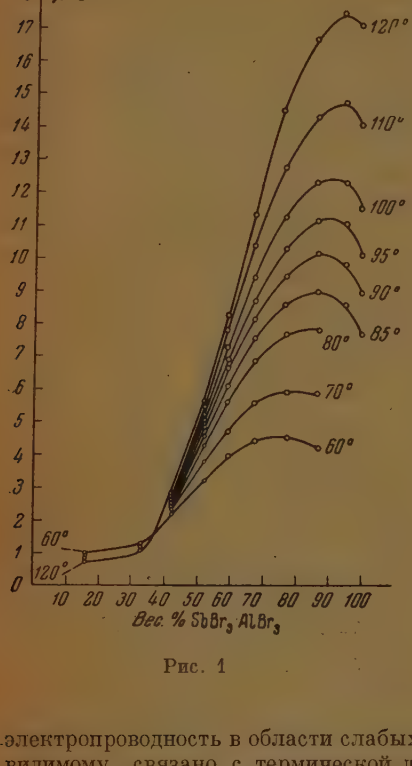



Рис. 1

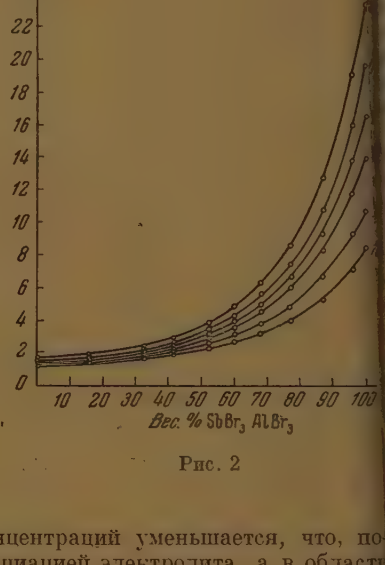



Рис. 2

электропроводность в области слабых концентраций уменьшается, что, по видимому, связано с термической диссоциацией электролита, а в области более высоких — растет.

Изотермы вязкости показывают, что с ростом концентрации электро лита вязкость увеличивается вначале почти линейно, а затем более резко, от индивидуального диэлектрика $AsBr_3$ до индивидуального электролита $SbBr_3 \cdot AlBr_3$. С увеличением температуры вязкость значительно уменьшается для области высоких концентраций. На основании хода кривых вязкости можно утверждать, что в системе отсутствует химическое взаимодействие между диэлектриком и электролитом. Если ввести поправку на вязкость, то максимум удельной электропроводности исчезнет.

Следует отметить, что полученные нами числовые значения для вязкости $AsBr_3$ при различных температурах значительно расходятся с данными Г. П. Лучинского и А. И. Лихачевой [5]. Такого же рода расхождения получаются у этих авторов с Н. С. Курнаковым [6] и для $SbBr_3$ и $SbCl_3$.

Кривые рис. 3 изображают зависимость коррегированной [*I*] и некоррегированной [*II*] молекулярной электропроводности от разведения. Здесь, как и для удельной электропроводности, максимум молекулярной электропроводности с ростом температуры сдвигается в сторону высших концентраций. При учете вязкости максимум молекулярной электропроводности исчезает, и изотермы почти полностью накладываются друг на друга. Следовательно, наличие максимума на кривых электро-

одности вызывается резким увеличением вязкости системы с ростом ентрации электролита. Коррегированная молекулярная электропро-ость увеличивается с ростом концентрации электролита и ее наивыс-значение соответствует егированной электропро-ости жидкого электролита той же температуре. Ано-ный ход кривой $\mu'$—$\varphi$ бъясняем, как и в пре-щих наших сообщениях тем, что в области высо- концентраций по мере ьшения разбавления сте- упорядоченности элект-та увеличивается. Упоря-нность характеризуется чием структурных групп, которых не теряют своей видуальности и прини-т участие в переносе тока. высшая степень упорядо-ости отвечает предельной центрации электролита, ому и наивысшая корре-ованная электропровод-ь отвечает этому состоя-. По мере разведения ст-турные группы разруша-, степень упорядоченно-уменьшается, и идет про-образования нейтральных ных пар, не принимающих тия в переносе тока, чем бъясняется падение кор-

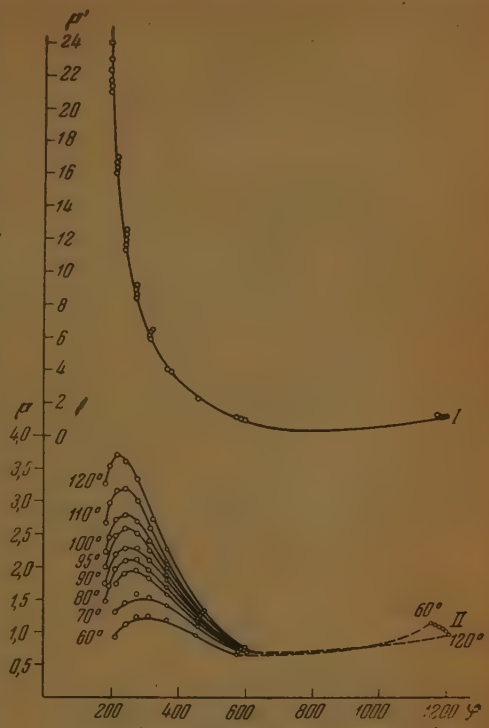



Рис. 3

рованной молекулярной электропроводности с уменьшением концент-ии электролита.

Для зависимости коррегированной аномальной молекулярной электро-водности от разведения Е. Я. Горенбейном выведено следующее вы-ение:

$$\lg \mu' = \lg \mu_0 - k \frac{\sqrt[3]{v} - \sqrt[3]{v_0}}{\sqrt[3]{v \cdot v_0}},$$

$\mu_0$ — коррегированная на вязкость молекулярная электропроводность индивидуального электролита; $\mu'$ — коррегированная молекулярная электропроводность при данном разведении; $v_0$ — объем граммоля электролита, выраженный в литрах; $v$ — объем раствора, содержащего граммоль электролита (в литрах); $k$ — постоянная.

Согласно приведенному уравнению зависимость между $\lg \mu'$ и $\frac{\sqrt[3]{v} - \sqrt[3]{v_0}}{\sqrt[3]{v \cdot v_0}}$ должна быть линейной. Для проверки этого положения мы троили график из данных, полученных при температуре 85°C (значе-и $\lg \mu'$ отложены на ординатах, $\frac{\sqrt[3]{v} - \sqrt[3]{v_0}}{\sqrt[3]{v \cdot v_0}}$ — на абсциссе).

Из рис. 4 видно, что линейная зависимость наблюдается, начиная с индивидуального жидкого электролита, в довольно широком интервале концентраций электролита (почти 60%). Таким образом мы можем заключить, что приведенное уравнение достаточно удовлетворительно описывает зависимость корреги-ванной аномальной молекулярной электропроводности от разведения для области высоких концентраций.

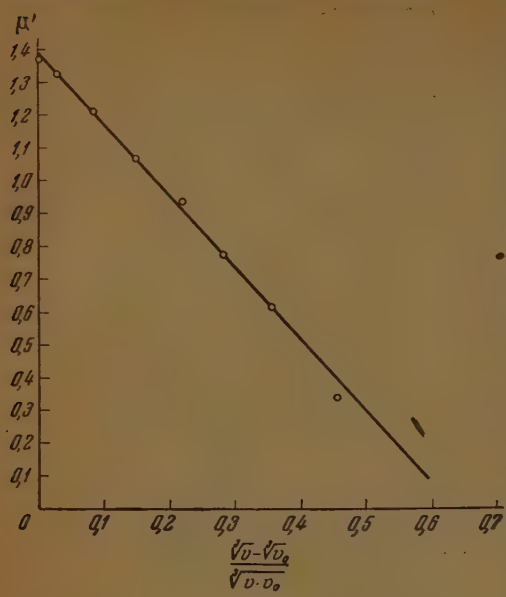



Рис. 4

Выше мы установили, что в данной системе корреги-ванная молекулярная электропроводность мало изменяется с ростом температуры. Для проверки зависимости молекулярной электропроводности от вязкости исследованных нами системы мы рассчитали температурные коэффициенты этих двух свойств по уравнениям:

$$\alpha = \frac{1}{\mu_{t_1}} \cdot \frac{\mu_{t_2} - \mu_{t_1}}{t_2 - t_1}$$

и

$$L = \frac{1}{\eta_{t_1}} \cdot \frac{\eta_{t_2} - \eta_{t_1}}{t_2 - t_1},$$

$\alpha$ и $L$ — соответственно температурные коэффициенты молекулярной электропроводности и вязкости, $\mu_{t_1}$, $\mu_{t_2}$, $\eta_{t_1}$ и $\eta_{t_2}$ — значения молекулярной электропроводности и вязкости для двух смежных температур $t_2$ и $t_1$. Результаты вычислений представлены графически.

Кривые рис. 5 показывают, что по мере увеличения концентрации и понижения температуры температурные коэффициенты растут. Для области высоких концентраций абсолютные значения температурных коэффициентов вязкости и электропроводности близки. По мере разведения и повышения температуры расхождения между температурными коэффициентами этих двух свойств значительно возрастают, и в области слабых концентраций температурные коэффициенты электропроводности приобретают отрицательное значение.

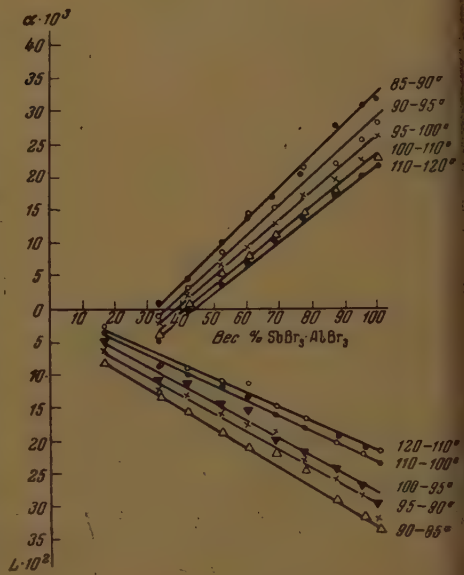



Рис. 5

Такое изменение температурных коэффициентов, повидимому, объяс-
ся тем, что как разведение, так и повышение температуры ведут
зрушению электролита, что вызывает понижение проводимости системы.
Тот факт, что в области высоких концентраций температурные коэф-
ициенты вязкости и электропроводности почти равны по абсолютным
ичинам и обратны по знаку, дает основание утверждать, что для
і области концентраций электропроводность обратно пропорциональна
кости растворов.

## Выводы

1. Исследованы электропроводность, вязкость и удельные веса системы
$Br_3 \cdot AlBr_3$ — $AsBr_3$, электропроводность при температурах 60, 70, 80,
90, 95, 100, 110, 120°, а вязкость при 85, 90, 95, 100, 110, 120° на
ном интервале концентраций.

2. Показано, что образование максимумов электропроводности является
дствием увеличения вязкости системы с ростом концентрации элект-
ита.

3. Установлено, что наивысшая коррегированная электропроводность
темы отвечает таковой для индивидуального электролита.

4. По данным вязкости системы комплекс $SbBr_3 \cdot AlBr_3$ не образует
мического соединения с $AsBr_3$.

5. Показано, что изменение коррегированной аномальной молекуляр-
й электропроводности с разведением для области высоких концентра-
й удовлетворительно выражается уравнением:

$$\lg \mu' = \lg \mu_0 - k \frac{\sqrt[3]{v} - \sqrt[3]{v_0}}{\sqrt[3]{v \cdot v_0}}.$$

6. На основании хода кривых температурных коэффициентов вязкости
молекулярной электропроводности сделан вывод, что в области высо-
их концентраций электропроводность обратно пропорциональна вязкости
аствоpов.

Академия Наук УССР
Киев

Поступила
21. IV. 1950

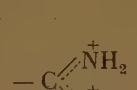
## ЛИТЕРАТУРА

. Е. Я. Горенбейн, Зап. ин-та химии АН УССР, **7**, 213, 1940; Журн. физ. химии, **18**, 518, 1944; **20**, 881, 1946; Журн. общ. химии, **15**, 729, 1945, **17**, 873, 1947; Труды Всесоюзной конференции по теоретической и прикладной электрохимии, Изд-во АН УССР, Киев, 1949, стр. 304.
2. А. П. Саханов, Журн. Русск. физ.-хим. о-ва, **45**, 102, 1913.
3. В. А. Избеков, Zs. anorg. u. allg. Chem., **143**, 80, 1925.
4. N. A. Puschin u. S. Löwy, Zs. anorg. u. allg. Chem., **150**, 167, 1926.
5. Г. П. Лучинский и А. И. Лихачева, Журн. физ. химии, **7**, 546, 1936.
6. Н. С. Курнаков, Zs. anorg. u. allg. Chem., **135**, 81, 1924.

# СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА ГИДРОХЛОРИДОВ АМИДИНОВ И ИМИДОЭФИРОВ

*Д. Н. Шигорин*

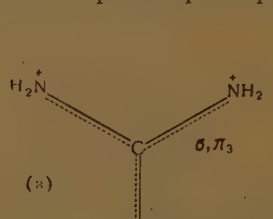
В наших работах [1, 2] были исследованы частоты колебаний свя C = N в амидах. Настоящая работа посвящена изучению частот э связи в гидрохлоридах амидинов. При действии кислоты HX на ам дин водород присоединяется к иминному азоту (как более основному образованием иона (а)




В этом ионе связи углерод — азот равноценны. Здесь мы имеем случа сильного взаимного влияния атомов, групп в ионе. Явление взаимно влияния атомов, групп, приводит к перераспределению электронно плотности в связях.

В ионе амидина (а) связь углерод — азот является двойной связь особого типа. Она образована из σ-связи и π-связи особого рода ($\pi_2$).

π-связи в данном случае возникают в результате движения π-эле трона атома углерода и одного электрона, ранее принадлежащего одном из атомов азота, в поле соседних ядер. В результате этого образуетс ион с равноценными связями и равномерным распределением заряда н соответствующих атомах.




В ионе гуанидония (в) связь углерод — азот образована из σ-связи и π-связи ($\pi_3$). $\pi_3$-связи возникают в результате движения π-электрона атома углерода и двух электронов, ранее принадлежавших двум атомам азота, в поле соседних ядер. В итоге образуется ион с равноценными связями и равномерным распределением заряда на соответствующих атомах. Таким образом получается следующая закономерность.

Если несколько атомов (два, три) одинаковых по своей природе, соединенные с другим атомом или группой, приобретают (как в случае $RCOO^-$ и $CO_3^{--}$) или отдают электроны (а), (в), то при этом происходит такое перераспределение электронной плотности, что каждый атом имеет одинаковое число постоянно связанных электронов [3]. Сделанные предпо-

ения о структуре ионов могут быть проверены измерением соответ-
ующих частот в спектрах комбинационного рассеяния. С этой целью
ыла поставлена настоящая работа.

Спектры комбинационного рассеяния света гидрохлоридов амидинов
мидоэфиров приведены в табл. 1 и 2. Среди исследованных гидро-
ридов амидинов особое место занимает гидрохлорид гуанидина. Спе-
ы комбинационного рассеяния этого соединения были исследованы

Таблица 1

**Спектры комбинационного рассеяния гидрохлоридов амидинов**

| рохлорид анидина $NH_2)_3Cl$, раствор 1 N HCl, см⁻¹ | Гидрохлорид ацетамидина $[CH_3-C(NH_2)_2]^+\bar{Cl}$ 50% раствор в 0,1 N HCl ν, см⁻¹ | Гидрохлорид бензамидина $[C_6H_5-C(NH_2)_2]^+\bar{Cl}$ 50% раствор в 0,1 N HCl ν, см⁻¹ | Гидрохлорид дифенилацетамидина $[C_6H_5-N=C(H)-N(CH_3)-C_6H_5]^+\bar{Cl}$ 30% раствор в 0,1 N HCl ν, см⁻¹ |
|---|---|---|---|
| 2 (3) | 445 (2) | 391 (3) | 570 (1) |
| 5 (10) | 534 (4) | 591 (3) | 620 (2) |
| 0 (1½) | 592 (2) | 618 (6) | 667 (1) |
| 5 (1½) | 706 (2) | 660 (2) | 755 (1) |
| 2 (3) | 780 (2) | 712 (2) | 809 (1) |
| 5 (2) | 880 (10) | 763 (4) | 836 (1) |
| 3 (3) | 928 (2) | 903 (2) | 913 (1) |
| | 1028 (3) | 1000 (8) | 1002 (10) |
| | 1094 (4) | 1027 (4) | 1025 (2) |
| | 1155 (6) | 1061 (1½) | 1070 (2) |
| | 1230 (2) | 1105 (4) | 1104 (2) |
| | 1318 (2) | 1169 (6) | 1223 (3) |
| | 1378 (3) | 1194 (3) | 1348 (3) |
| | 1444 (2в) | 1480 (5) | 1389 (4) |
| | 1519 (5) | 1517 (7в) | 1432 (2) |
| | 1568 (1½) | 1606 (10) | 1569 (1½) |
| | 2880 (4) | 2922 (2) | 1598 (10) |
| | 2998 (3) | 2992 (2) | 2934 (3) |
| | 3213 (1½) | 3214 (2) | 2986 (3) |
| | 3256 (1½) | 3255 (2) | 3375 (1½) |
| | 3370 (1в) | 3372 (1) | |

солом (см. [4]). Частоты, полученные им, хорошо совпадают с нашими
ными. На основании данных по поляризации и интенсивности линий
солл принимает для иона гуанидония симметрию $D_{3h}$.

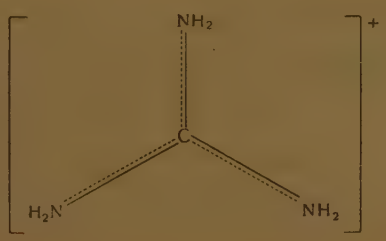


Таблица 2

**Спектры комбинационного рассеяния гидрохлоридов имидоэфиров**

| $CH_3-C(=NH\cdot HCl)-OC_2H_5$ В растворе $HC_2OH$ (насыщенный HCl) ν, $см^{-1}$ | $C_6H_5-C(=NH\cdot HCl)-OC_2H_5$ В растворе $CH_3OH$ (насыщенный HCl) ν, $см^{-1}$ | $C_6H_5-NH-C(=NH\cdot HCl)-OC_2H_5$ В растворе (50%) 0,1 N HCl ν, $см^{-1}$ |
|---|---|---|
| 506 (3) | 615 (2) | 614 (2) |
| 606 (3) | 807 (2в) | 804 (1) |
| 772 (4) | 847 (2) | 885 (2) |
| 804 (4) | 998 (10) | 1001 (10) |
| 890 (4) | 1027 (2) | 1024 (3) |
| 930 (4) | 1055 (2) | 1059 (3) |
| 1025 (5) | 1104 (3) | 1109 (3в) |
| 1064 (5) | 1155 (3) | 1239 (10) |
| 1100 (8) | 1352 (3) | 1295 (8) |
| 1172 (4) | 1441 (8в) | 1356 (1в) |
| 1250 (3) | 1500 (4) | 1455 (2) |
| 1473 (4) | 1553 (3) | 1504 (2) |
| 1505 (3) | 1595 (10) | 1563 (2в) |
| | 2880 (3) | 1596 (10) |
| 1375 (3) | 2924 (3) | 2885 (2) |
| 2890 (4) | 2998 (3) | 2930 (3) |
| 2926 (2) | | 2995 (4) |

Частоту 1008 (8, *p*) он относит к полносимметричному колебанию ($\nu_s$), частоту 1566 (1 *в*, *dp*) к антисимметричному валентному колебанию ($\nu_{as}$). В этом случае разность $\nu_{as} - \nu_s$ равна 558 $см^{-1}$.

Отметим, что для иона $NO_3^-$ с симметрией $D_{3h}$, сходного с ионом гуанидония по массе и близости силовой постоянной связей, разность $\nu_{as} - \nu_s$ составляет 1390—1050 = 340 $см^{-1}$ [4]. Близкая величина разности $\nu_{as} - \nu_s$ получается для иона $CO_3^{--}$ ($D_{3h}$), а именно: 1415 — 1063 = 352 $см^{-1}$ [4].

Величина расщепления $\nu_{as}-\nu_s$ для иона гуанидония значительно больше, чем для иона $CO_3^{--}$ или $NO_3^-$.

Строго говоря, ион гуанидония может и не обладать симметрией $D_{3h}$, поэтому вряд ли следует ожидать близкого совпадения с ионом типа $CO_3^{--}$. Одной из причин, обусловливающих снижение симметрии по сравнению с $D_{3h}$, могут являться особенности расположения атомов водорода в группах $-NH_2$. Другой возможной причиной является взаимодействие групп $NH_2$ гуанидония с избыточными ионами водорода в растворе соляной кислоты. В кристалле также не исключена возможность искажения симметрии из-за возможного неодинакового расположения групп $=\overset{+}{N}H_2$ по отношению к отрицательным ионам хлора.

В гидрохлоридах амидонов с общей формулой $\left[R-C\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\right]^+$ (

группировка атомов $R-C\begin{matrix}N\\N\end{matrix}$, повидимому, обладает симметрией $C_{2v}$

В спектрах этих веществ должны наблюдаться две частоты валентных колебаний связи C = N: симметричного ($\nu_s$) и антисимметричного ($\nu_{as}$). Идентификация частот симметричных колебаний упомянутых групп, лежащих в области расположения большого числа линий (1100—1350 $см^{-1}$) без данных о поляризации затруднительна.

Значения частот, характеризующие антисимметричные колебания для исследованных веществ, даны в табл. 3. В этой таблице приводятся также для сравнения частоты связей C = N, соответствующих амидо

. Спектры комбинационного рассеяния ацетамидина и бензамидина ли получены в растворах абсолютного этилового спирта. Растворы х веществ флуоресцировали, поэтому не удалось получить полного ктра.

Частота группы $-C\begin{matrix}\diagup N\\ \diagdown N\end{matrix}$ в ионе гидрохлорида бензамидина снижена сравнению с ионом гидрохлорида ацетамидина, повидимому, из-за имодействия с бензольным кольцом.

Если бы взаимодействие группы $-C\begin{matrix}\diagup N\\ \diagdown N\end{matrix}$ с фенильной группой не осу-ствлялось, то частота $\nu_{as}$ иона бензамидина, вероятно, мало отлича-ь бы от частот $\nu_{as}$ ионов других амидинов. Этот вывод следует из о, что частоты антисимметричных колебаний разветвленных групп ю чувствительны к изменениям конфигурации остальной части мо-кулы [5].

Таблица 3

| ер. | Вещество | $-C\begin{matrix}\diagup N\\ \diagdown N\end{matrix}$ $\nu_{as}$, см$^{-1}$ | C=N $\nu$, см$^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| 1 | $CH_3-C\begin{matrix}\diagup NH\\ \diagdown NH_2\end{matrix}$ | — | 1640 |
| 2 | $\left[CH_3-C\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown NH_2\end{matrix}\right]^+ \overline{Cl}$ | 1568 | — |
| 3 | $C_6H_5-C\begin{matrix}\diagup NH\\ \diagdown NH_2\end{matrix}$ | — | 1638 |
| 4 | $\left[C_6H_5=C\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown NH_2\end{matrix}\right]^+ \overline{Cl}$ | 1517 | — |
| 5 | $C_6H_5-NH-\underset{\underset{CH_3}{\vert}}{C}=N=C_6H_5$ | — | 1645 |
| 6 | $\left[\begin{matrix}C_6H_5-NH\\ CH_3-C\\ C_6H_5-NH\end{matrix}\right]^+ \overline{Cl}$ | 1569 | — |

В спектрах комбинационного рассеяния гидрохлоридов ацетамидина бензамидина наблюдаются частоты 1519 (5) см$^{-1}$ и 1517 (7в) см$^{-1}$. Из-стно [4], что линии с частотами 1500—1535 см$^{-1}$ наблюдаются в спе-рах веществ, содержащих группы $NH_2$; например, у дицианамида — 98 см$^{-1}$, мочевины 1537 см$^{-1}$, дициандиамида — 1528 см$^{-1}$ и др. Пови-имому, эти частоты принадлежат соответствующим деформационным олебаниям групп $NH_2$.

В случае гидрохлорида бензамидина на частоту антисимметричного олебания группы $-C\begin{matrix}\diagup N\\ \diagdown N\end{matrix}$, повидимому, накладывается частота дефор-

Таблица

| Нейтральная молекула | | Ион | |
|---|---|---|---|
| Формула | C = N ν, см⁻¹ | Формула | C = ν, см |
| $CH_3-C(OC_2H_5)=NH$ [6] | 1655 | $CH_3-C(OC_2H_5)=\overset{+}{N}H_2$ | 157 |
| $C_6H_5-C(OC_2H_5)=NH$ [6] | 1648 | $C_6H_5-C(OC_2H_5)=\overset{+}{N}H_2$ | 155 |
| $C_6H_5-NH-C(OC_2H_5)=NH$ | 1648<br>1674 | $C_6H_5-NH-C(OC_2H_5)=\overset{+}{N}H_2$ | 156 |
| $C_6H_5-CH=N-OH$ [7] | 1628 | $C_6H_5\cdot CH=N-\overset{-}{O}\ \overset{+}{Na}$ | 1547 |
| $C_6H_5-C(CH_3)=N-OH$ [7] | 1623 | $C_6H_5-C(CH_3)=N-\overset{-}{O}\ \overset{+}{Na}$ | 1548 |

мационного колебания группы $NH_2$. Вероятно, в связи с этим часто 1517 (7в) см⁻¹ представлена широкой и интенсивной линией.

В гидрохлоридах имидоэфиров (табл. 2 и 4) наблюдаются частот 1575 см⁻¹, 1553 см⁻¹ и 1563 см⁻¹, которые можно интерпретировать ка частоты C = N. Эти частоты здесь понижены по сравнению с частотам имидоэфиров (табл. 4).

Снижение частоты валентного колебания C = N в этих случаях, п видимому, в основном обусловлено изменением жесткости самой свя в результате взаимодействия группы $=\overset{+}{N}H_2$ с другими группами мол кулы ($OC_2H_5$, $C_6H_5$).

Частоты 1505 см⁻¹, 1500 см⁻¹ и 1504 см⁻¹, наблюдаемые в спектра гидрохлоридов имидоэфиров, вероятно, характеризуют деформационны колебания группы $NH_2$. Близкие частоты мы наблюдали также в спе ктрах гидрохлоридов амидинов (табл. 1).

## Выводы

Исследованы спектры комбинационного рассеяния ряда гидрохлори дов амидинов и имидоэфиров. В гидрохлоридах этих соединений частот связи C = N сильно понижена в результате взаимодействия этой связ с другими группами молекулы. На основании полученных данных уста новлено строение иона амидина $R-C(=\overset{+}{N}H_2)(=\overset{+}{N}H_2)$.

Физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
10 V 1950

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Н. Шигорин и Я. К. Сыркин, Изв. АН СССР, сер. физич., 9, 225, 1945.
2. Д. Н. Шигорин, Диссертация, Физико-химическ. институт им. Л. Я. Карпова 1945.
3. Д. Н. Шигорин, Журн. физ. хим., 25, 737, 1951.
4. Edsall, Journ. Chem. Phys., 41, 133, 1937.
5. K. W. Kohlrausch, Ramanspektren, 1943.
6. Б. И. Степанов, Изв. АН СССР, сер. физич. 11, № 4, 1947.
7. K. W. Kohlrausch и др., Zs. phys. Chem. B, 38, 72, 1938.
8. Bonino и др., Zs. phys. Chem. B. 22, 169, 1933.

# К ОПРЕДЕЛЕНИЮ КОЭФФИЦИЕНТОВ ВЛИЯНИЯ ДЛЯ КОЛЕБАНИЙ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

## ПОСТОЯННЫЕ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ ГАЛОИДОЗАМЕЩЕННЫХ МЕТАНА

*П. Г. Маслов*

настоящей работе рассмотрен вопрос о коэффициентах влияния
лдометанов.

### Коэффициенты влияния бромо-, хлоро- фторо-замещенных метана

динамические коэффициенты галоидозамещенных $CH_3X$, $CH_2X_2$, $CHX_3$, ($X = Br, Cl, F$) определялись неоднократно. Наиболее полными и ами из них следует считать данные Б. И. Степанова [1], рассмот- его всю совокупность этих молекул как целое.

Коэффициенты влияния тех же молекул до сего времени не вычисля- . Конечно, было бы самым разумным определить систему коэффи- тов влияния вышеуказанных галоидометанов методом, свободным от чия динамических коэффициентов [2]. Тем не менее мы используем нашей цели метод определителей [3] по двум причинам: во-первых, ицы потенциальной энергии для каждого из типов колебаний всех матриваемых молекул не превышают четвертого порядка (табл. 1—4) тому метод определителей даст, в сравнении с другими методами, ительный выигрыш во времени; во-вторых, исходная система дина- ских коэффициентов Б. И. Степанова найдена весьма обстоятельно чно. Разумеется, все допущения, сделанные Б. И. Степановым отно- льно динамических «постоянных» [1], будут в силе и для коэффи- тов влияния, полученных при их помощи.

Молекулы галоидометанов $CH_3X$, $CH_2X_2$, $CHX_3$ и $CX_4$ ($X = Br, Cl, F$) ятся к тем же группам симметрии, что и дейтерозамещенные метана D, $CH_2D_2$, $CHD_3$ и $CD_4$, соответственно; следовательно, они дают е же типы колебаний [4], что и соответствующие дейтерометаны.

Таблица 1

**Обратные матрицы $U^{-1}$ потенциальной энергии для галоидозамещенных тана типа $CX_4$ в численном виде (все числа следует умножать на $10^{-6}$ см²)**

| п аний | Молекула | | | |
|---|---|---|---|---|
| | $CJ_4$ | $CBr_4$ | $CCl_4$ | $CF_4$ |
| $1_1$ | 0,200 | 0,174 | 0,132 | 0,071 |
| $F$ | $\begin{Vmatrix} 0,410 & -0,533 \\ -0,533 & 1,587 \end{Vmatrix}$ | $\begin{Vmatrix} 0,305 & -0,317 \\ -0,317 & 1,065 \end{Vmatrix}$ | $\begin{Vmatrix} 0,242 & -0,242 \\ -0,242 & 0,855 \end{Vmatrix}$ | $\begin{Vmatrix} 0,110 & -0,114 \\ -0,114 & 0,522 \end{Vmatrix}$ |
| $E$ | 0,875 | 0,862 | 0,741 | 0,498 |

Таблица 2

**Обратные матрицы потенциальной энергии в численном виде для галоидозамещенных метана типа $CHX_3$ (все числа следует умножить на $10^{-6}$ см²)**

| Тип колебаний | Молекула | | | |
|---|---|---|---|---|
| | $CHJ_3$ | $CHBr_3$ | $CHCl_3$ | $CHF_3$ |
| $A_1$ | 0,124 −0,015 0,061<br>−0,015 0,234 −0,107<br>0,061 −0,107 −0,583 | 0,122 −0,012 0,048<br>−0,012 0,203 −0,070<br>0,048 −0,070 −0,457 | 0,123 −0,011 0,047<br>−0,011 0,151 −0,055<br>0,047 −0,055 0,373 | 0,139 −0,022 0,089<br>−0,022 0,092 −0,052<br>0,089 −0,052 0,288 |
| $E$ | 0,400 0,314 −0,410<br>0,314 1,321 −0,203<br>−0,410 −0,203 1,822 | 0,301 0,186 −0,283<br>0,186 0,927 −0,330<br>−0,283 −0,330 1,459 | 0,256 0,156 −0,253<br>0,156 0,800 −0,080<br>−0,253 −0,080 1,349 | 0,133 0,084 −0,154<br>0,084 0,569 0,065<br>−0,154 0,065 1,129 |

Таблица 3

**Обратные матрицы $U^{-1}$ потенциальной энергии в численном виде для галоидозамещенных типа $CH_3X$ (все числа следует умножить на $10^{-6}$ см²)**

| Тип колебаний | Молекула | | | |
|---|---|---|---|---|
| | $CH_3J$ | $CH_3Br$ | $CH_3Cl$ | $CH_3F$ |
| $A_1$ | 0,308 −0,013 0,192<br>−0,013 0,118 −0,037<br>0,192 −0,037 0,837 | 0,262 −0,011 0,194<br>−0,011 0,118 −0,027<br>0,194 −0,027 0,807 | 0,218 −0,050 0,188<br>−0,050 0,617 −0,024<br>0,188 −0,024 0,781 | 0,134 −0,005 0,135<br>−0,005 0,116 0,006<br>0,135 0,006 0,645 |
| | 0,122 0,054 −0,054 | 0,120 0,052 0,048 | [illegible] | [illegible] |

еобходимые для
тов «прямые»
етризованные
цы потенциаль-
нергии в числен-
виде составлены
М. А. Ельяше-
[5]. Затем
ом определите-
были найдены
ные матрицы
циальной энер-
для всех рассма-
емых галоидо-
ов; эти мат-
сведены в табл.
. Наконец, учи-
я законы преоб-
зования обратных
иц при опера-
симметрии [6],
обратных матриц
удно вычислить
мые коэффициен-
влияния бромо-,
о- и фторозаме-
ых метана; ре-
таты окончатель-
расчета даны в
. 5; как симмет-
ванные коэффи-
ты влияния мат-
в табл. 1—4, так
скомые коэффи-
ты влияния в
. 5 выражены в
вных единицах,
енно в см². Для
вода их в см/дин
одимо умножить
переводной мно-
ель $r = 15{,}720$ [6].

**оэффициенты**
**ния и спектры**
**от иодозамещен-**
**ных метана**

Выше были полу-
коэффициенты
яния бромо-, хло-
и фторозамещен-
метана. Однако
полной картины
актера изменения
енциального поля
тех или иных пе-
одах существенно

Таблица 4

**Обратные матрицы потенциальной энергии в численном виде для галоидозамещенных типа $CH_2X_2$**
**(все числа надо умножить на $10^{-6}$ см²)**

| Тип колебаний | Молекула | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | $CH_2J_2$ | $CH_2Br_2$ | $CH_2Cl_2$ | $CH_2F_2$ |
| $A_1$ | 0,120; —0,026; —0,056; —0,073<br>—0,026; 0,333; 0,276; —0,288<br>—0,056; 0,276; 1,790; —0,413<br>0,073; —0,288; —0,413; 1,454 | 0,115; —0,023; —0,032; 0,053<br>—0,023; 0,229; 0,167; —0,108<br>—0,032; 0,167; 1,345; —0,204<br>0,053; —0,108; —0,204; 0,980 | 0,086; —0,018; —0,017; 0,027<br>—0,018; 0,134; 0,101; —0,060<br>—0,017; 0,101; 0,817; —0,126<br>0,027; —0,060; —0,126; 0,427 | 0,114; —0,009; 0,007; 0,039<br>—0,009; 0,097; 0,093; 0,032<br>0,007; 0,093; 1,070; —0,213<br>0,039; 0,032; —0,213; 0,464 |
| $B_1$ | 0,384; —0,463<br>—0,463; 1,773 | 0,318; —0,396<br>—0,396; 1,590 | 0,261; —0,316<br>—0,316; 1,284 | 0,130; —0,171<br>—0,171; 0,939 |
| $B_2$ | 0,127; —0,104<br>—0,104; 1,248 | 0,128; —0,088<br>—0,088; 1,014 | 0,134; —0,105<br>—0,105; 0,975 | 0,136; —0,101<br>—0,101; 0,551 |
| $A_2$ | 1,389 | 1,266 | 1,140 | 1,110 |

иметь также коэффициенты влияния иодозамещенных метана $CH_3J$, $CH$ $CHJ_3$ и $CJ_4$. Надежных динамических «постоянных» для иодометанов поэтому использовать метод определителей нельзя. Приближенный м применить здесь невозможно. Поэтому при расчете коэффициентов в ния иодометанов мы исходим из метода комбинированного наиско дшего спуска [7].

Иодометаны исследовались на опыте много меньше, чем другие лоидометаны, а молекула $CJ_4$ не исследована совсем. Экспериментал спектры частот молекул $CH_3J$, $CH_2J_2$ и $CHJ_3$ нами заимствованы у Бах и Вагнера [8], Кольрауша и Вагнера [9], Кольрауша. Сильвер интерпретировал частоты молекул $CH_3J$ и $CHJ_3$. В 1942 г. Та-Ю-Ву пытался интерпретировать спектр частот молекулы $CH_2J_2$. Однако, уч вая некоторый произвол и грубость расчетов упомянутых авторов, связан с необоснованным игнорированием некоторых постоянных потенциал энергии, например, таких как $A$, $a$, $l$ и др., мы произвели интерпрета частот иодометанов снова, тем более что осуществить ее совсем легко. Д ствительно, по крайней мере, ориентировочно их можно отнести путем с нения с соответствующими спектрами частот фторо-, хлоро- и бромозамещ ных метана, достаточно хорошо интерпретированных Б. И. Степановым Расчет частот иодометанов с найденной ниже системой коэффициен влияния подтверждает эту интерпретацию. Результаты отнесения час иодометанов сведены в табл. 6.

Переходим к непосредственному определению постоянных влия иодометанов. Для описания молекул выбираем валентно-силовые коор наты; но, как и в случае дейтерометанов, в качестве координат вз обобщенные силы. Конфигурация молекул с обозначениями коорди изображена на рисунке. Для каждой из молекул всего будет 10 обобщ

Конфигурация иодометанов

ных координат, из них независимых 9, так как молекулы имеют одному дополнительному условию. При расчете предполагалось, что углы между связями молекул $CH_3J$, $CHJ_3$, $CH_2J_2$ и $CJ_4$ — тетраэдри ские. Отклонение от тетраэдричности порядка $\pm 2-3°$ для углов мо кул $CH_3J$, $CHJ_3$, $CH_2J_2$ для расчетов не существенно. Длины свя $C-H^{(i)}$ и $C-J^{(k)}$ во всех молекулах приняты одинаковыми и равны 1,09 и 2,12 Å, соответственно. Ангармоничность колебаний учтена Маннебаку [12].

Молекулы $CH_3J$, $CH_2J_2$, $CHJ_3$ и $CJ_4$ относятся к группам симметр $C_{3v}$, $C_{2v}$, $C_{3v}$ и $T_d$, соответственно, так что в них осуществляются такие типы колебаний, как и у соответствующих дейтерометанов [4]. Симмет зованные уравнения движения для всех типов колебаний молекул сост лены в соответствии с методом М. А. Ельяшевича.

Итак, для четырех молекул иодометанов надо ожидать 25 основн частот; на опыте найдены спектры молекул $CH_3J$, $CH_2J_2$, $CHJ_3$, имеющ

бщей сложности 21 частоту. Потенциальные энергии молекул, как кции 9 независимых обобщенных координат, берем в форме:

$$CJ_4 : \bar{U} = \frac{1}{2} k_x^* \sum_i Q_{q_i J}^2 + \frac{1}{2} k_\mu^* \sum_{i,j} Q_{\mu_{ij}}^2 + h_\mu^* \sum Q_{q_i J} Q_{q_i J} + \\ + A_\mu^{X*} \sum Q_{q_i J} Q_{\mu_{ik}} + l_{\mu\mu}^* \sum Q_{\mu_{ik}} Q_{\mu_{ij}}; \quad (1)$$

$$CHJ_3 : \bar{U} = \frac{1}{2} k_x^* \sum_i Q_{qiJ}^2 + \frac{1}{2} k_q^* Q_{qH}^2 + \frac{1}{2} k_\mu^* \sum_{i,k} Q_{\mu_{ik}}^2 + \\ + \frac{1}{2} k_\delta^* \sum_i Q_{\delta_i}^2 + h_\mu^* \sum_{i,j} Q_{q_i J} Q_{q_j J} + h_\delta^* \sum_i Q_{q_i H} Q_{qiJ} + \\ + A_\mu^{X*} \sum Q_{q_i J} Q_{\mu_{ik}} + A_\delta^{X*} \sum Q_{q_i J} Q_{\delta_i} + A_\delta^{H*} \sum Q_{qH} Q_{\delta i} + \\ + l_{\delta\delta}^{H*} \sum_{i,j} Q_{\delta_i} Q_{\delta_j} + l_{\delta\mu}^* \sum Q_{\delta i} Q_{\mu_{ik}} + l_{\mu\mu}^* \sum Q_{\mu_{ik}} Q_{\mu_{ij}}; \quad (2)$$

$$CH_2J_2 : U = \frac{1}{2} k_x^* \sum Q_{qiJ}^2 + \frac{1}{2} k_q^* \sum Q_{qiH}^2 + \frac{1}{2} k_\delta^* \sum Q_{\delta ik}^2 + \\ + \frac{1}{2} k_\alpha^* Q_\alpha^2 + \frac{1}{2} k_\mu^* Q_\mu^2 + h_\mu^* Q_{q_1 J} Q_{q_2 J} + h_\delta^* \sum Q_{qiJ} Q_{qjH} + \\ + h_\alpha^* Q_{q_1 H} Q_{q_2 H} + A_\delta^{X*} \sum Q_{qiJ} Q_{\delta ik} + A_\mu^{X*} \sum Q_{qiJ} Q_{\mu_{ik}} + \\ + A_\delta^{H*} \sum Q_{qiH} Q_{\delta_{ik}} + a^* \sum Q_{qiH} Q_\alpha + l_{\delta\delta}^{H*} Q_{\delta H_i J_1} Q_{\delta H_i J_2} + \\ + l_{\delta\delta}^{X*} \sum Q_{\delta_{H_i J_i}} Q_{\delta_{H_2 J_i}} + l_{\mu\delta}^* \sum Q_\mu Q_{\delta_{ik}} + l_{\alpha\delta}^* \sum Q_\alpha Q_{\delta_{ik}}; \quad (3)$$

$$CH_3J : U = \frac{1}{2} k_q^* \sum Q_{qiH}^2 + \frac{1}{2} k_x^* Q_{qJ}^2 + \frac{1}{2} k_\alpha^* \sum Q_{\alpha_{ik}}^2 + \\ + \frac{1}{2} k_\delta^* \sum Q_{\delta_i}^2 + h_\alpha^* \sum Q_{qiH} Q_{qjH} + h_\delta^* \sum Q_{qiH} Q_{qJ} + \\ + a^* \sum Q_{qiH} Q_{\alpha ik} + A_\delta^{H*} \sum Q_{qiH} Q_{\delta i} + A_\delta^{X*} \sum Q_{qJ} Q_{\delta i} + \\ + l_{\delta\delta}^{X*} \sum Q_{\delta i} Q_{\delta j} + l_{\alpha\delta}^* \sum Q_{\delta i} Q_{\alpha ik} + l_\alpha^* \sum Q_{\alpha ik} Q_{\alpha ij}. \quad (4)$$

Таким образом по 21 опытной частоте требуется определить, общей жностью, 45 коэффициентов влияния. Считать какую-либо из входя- их в (1) — (4) постоянных влияния малой нет оснований. Каждая из х вносит определенную долю в образование той или иной частоты. нако, несмотря на неблагоприятное соотношение между числом частот подлежащих вычислению коэффициентов влияния, найти последние воз- жно. В самом деле, коэффициенты влияния весьма близких к иодо- танам однотипных молекул бромо-, хлоро- и фторозамещенных метана уже ределены (табл. 5). Очевидно, если некоторый коэффициент влияния ределенного типа молекул остается неизменным для всех прочих галоидо- мещенных или даже для хлоро- и бромозамещенных, то он будет таким же для иодометана этого же типа. Обращаясь к табл. 5 (столбцы F, Cl, Br), дно, что ряд постоянных можно взять в готовом виде; такими являются $l^*$, $h_\delta^*$, $A_\delta^{X*}$ для $CH_3J$, $h_\alpha^*$ для молекулы $CH_3J$. Дальнейший анализ таб- цы приводит к вполне закономерному изменению коэффициентов влияния к при переходе $CH_4 \to CX_4$ (X = F, Cl, Br), так и при переходе $F \to Cl \to Br$ каждого типа молекул; это позволило весьма правдоподобно выбрать ентировочные величины остальных коэффициентов влияния. При этом

**Коэффициенты влияния галоидозамещенных метана**

| Тип молекулы | $k_x^*$[C—X] | | | | $h_q^*$[C—H] | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | X | | | | X | | | |
| | F | Cl | Br | J | F | Cl | Br | |
| $CH_4$ | | | | | | | | |
| $CH_3X$ | 0,13 | 0,22 | 0,27 | 0,33 | 0,12 | 0,12 | 0,12 | 0 |
| $CH_2X_2$ | 0,12 | 0,22 | 0,27 | 0,33 | 0,13 | 0,12 | 0,12 | 0 |
| $CHX_3$ | 0,12 | 0,22 | 0,27 | 0,33 | 0,14 | 0,12 | 0,12 | 0 |
| $CX_4$ | 0,11 | 0,22 | 0,27 | 0,33 | | | | |

| Тип молекулы | $k_\alpha^*$[H—C—H′] | | | | $h_\mu^*$[C—X; C—X′] | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | X | | | | X | | | |
| | F | Cl | Br | J | F | Cl | Br | J |
| $CH_4$ | | 1,450 | | | | | | |
| $CH_3X$ | 1,37 | 1,39 | 1,43 | 1,45 | | | | |
| $CH_2X_2$ | 1,35 | 1,37 | 1,43 | 1,45 | —0,016 | —0,024 | —0,030 | —0,0 |
| $CHX_3$ | | | | | —0,014 | —0,024 | —0,030 | —0,0 |
| $CX_4$ | | | | | —0,010 | —0,024 | —0,030 | —0,0 |

| Тип молекулы | $A_\mu^{x*}$[C—X; X—Ĉ—X′] | | | | $A_\delta^{x*}$[C—X; X—Ĉ—H] | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | X | | | | X | | | |
| | F | Cl | Br | J | F | Cl | Br | |
| $CH_4$ | | | | | | | | |
| $CH_3X$ | | | | | —0,08 | —0,11 | —0,11 | —0,1 |
| $CH_2X_2$ | —0,03 | —0,15 | —0,19 | —0,30 | —0,12 | —0,24 | —0,29 | —0,3 |
| $CHX_3$ | —0,05 | —0,16 | —0,20 | —0,34 | —0,15 | —0,25 | —0,31 | —0,4 |
| $CX_4$ | —0,08 | —0,17 | —0,22 | —0,38 | | | | |

| Тип молекулы | $l_{\mu\mu}^*$[X—Ĉ—X′; X—Ĉ—X″] | | | | $l_{\mu\delta}^*$[X—Ĉ—X′; X—C—H] | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | X | | | | X | | | |
| | F | Cl | Br | J | F | Cl | Br | J |
| $CH_4$ | | | | | | | | |
| $CH_3X$ | | | | | | | | |
| $CH_2X_2$ | | | | | 0,15 | 0,19 | 0,25 | 0,34 |
| $CHX_3$ | 0,001 | 0,04 | 0,07 | 0,12 | 0,06 | 0,08 | 0,13 | 0,20 |
| $CX_4$ | 0,01 | 0,07 | 0,10 | 0,20 | | | | |

| Тип молекулы | $l_{\alpha\delta}^*$[X—Ĉ—H; H—Ĉ—H′] | | | | $l^*=l_{\alpha\alpha}^*$[H—Ĉ—H′; H—Ĉ—H″] | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | X | | | | X | | | |
| | F | Cl | Br | J | F | Cl | Br | J |
| $CH_4$ | | | | | | 0,094 | | |
| $CH_3X$ | | | | | 0,09 | 0,09 | 0,09 | 0,09 |
| $CH_2X_2$ | —0,10 | —0,22 | —0,28 | —0,38 | | | | |
| $CHX_3$ | —0,08 | —0,06 | —0,05 | —0,04 | | | | |
| $CX_4$ | | | | | | | | |

Таблица 5

**ловой системе координат в единицах $10^6$ см²**

| $h^*_{\mu\mu}$[X—C—X′] | | | $h^*_{\delta}$[X—C—H] | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| X | | | X | | | |
| Cl | Br | J | F | Cl | Br | J |
| | | | 0,92 | 1,24 | 1,32 | 1,34 |
| 0,87 | 1,15 | 1,40 | 0,75 | 1,14 | 1,25 | 1,32 |
| 0,86 | 1,00 | 1,24 | 0,72 | 1,09 | 1,10 | 1,15 |
| 0,85 | 0,93 | 1,10 | | | | |

| $h^*_{\delta}$[C—X; C—H] | | | $h^*_{\alpha}$[C—H; C—H′] | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| X | | | X | | | |
| Cl | Br | J | F | Cl | Br | J |
| | | | | —0,002 | | |
| —0,014 | —0,010 | —0,010 | —0,004 | —0,003 | —0,002 | —0,002 |
| —0,010 | —0,010 | —0,010 | —0,010 | —0,007 | —0,005 | —0,003 |
| —0,010 | —0,010 | —0,010 | | | | |

| $A^{H*}_{\alpha}$[C—H; H—Ĉ—X] | | | $a^*$[C—H; H—C—H′] | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| X | | | X | | | |
| Cl | Br | J | F | Cl | Br | J |
| | | | | 0,062 | | |
| —0,045 | —0,050 | —0,060 | —0,04 | —0,05 | —0,05 | —0,062 |
| —0,038 | —0,040 | —0,060 | —0,03 | —0,04 | —0,045 | —0,060 |
| —0,027 | —0,030 | —0,040 | | | | |

| $l^{X*}_{\delta\delta}$[X—Ĉ—H′; X—Ĉ—H″] | | | $l^{H*}_{\delta\delta}$[H—Ĉ—X′; H—Ĉ—X″] | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| X | | | X | | | |
| Cl | Br | J | F | Cl | Br | J |
| 0,02 | 0,03 | 0,04 | | | | |
| 0,14 | 0,16 | 0,20 | —0,18 | —0,14 | —0,13 | —0,07 |
| | | | —0,39 | —0,36 | —0,26 | —0,26 |

весьма полезно применить второй случай приближенного метода 2. Дальнейшее уточнение исходной совокупности коэффициентов влия было осуществлено методом комбинированного наискорейшего спуск Окончательный вид симметризованных обратных матриц $G$ потенциал энергии в численной форме помещен в табл. 1—4. Искомые коэффицие влияния без особого труда вычисляются из обратных матриц; они п саны в соответствующие графы столбцов табл. 5.

Одновременный расчет частот с искомой системой постоянных влия подтвердил полученную выше ориентировочную интерпретацию час иодометанов (табл. 6). Как показывают третий и второй столбцы табл. интерпретация частот молекулы $CH_2J_2$, выполненная Та-Ю-Ву [11], о бочна: частоты 713; 1027; 1130 и 1350 см$^{-1}$ неправильно от сены к колебаниям $A_{2(\delta)}$, $B_{1(\delta)}$, $A_{1(\alpha\delta)}$ и $B_{2(\delta)}$, между тем как следует отнести к колебаниям $B_{1(\delta)}$, $A_{2(\delta)}$, $B_{2(\delta)}$ и $A_{1(\alpha,\delta)}$, соответствен Повидимому, Та-Ю-Ву исходил при интерпретации из правил Плачека [2 согласно которым полносимметричные колебания не могут быть сил деполяризованными, вследствие чего он отнес сильно деполяризованн частоту 1350 см$^{-1}$ к антисимметричным колебаниям $B_2(\delta)$; в свою очере это привело к путанице в интерпретации других частот. Однако, к показали М. А. Ельяшевич и М. В. Волькенштейн [14], высокой степен деполяризации могут обладать независимо от симметрии все чисто деф мационные колебания. Учитывая это, чисто деформационную част 1350 см$^{-1}$ следует приписать к колебаниям $A_1(\alpha, \delta)$; тогда и другие т частоты станут на свое место (табл. 6). Заметим, что в табл. 6 индек букв, изображающих тип колебания, указывают координаты, котор в основном, обусловливают частоту. В последнем столбце таблицы вписа разности соответствующих наблюденных и вычисленных частот; они весь невелики, что подтверждает правдоподобность полученной системы коэ фициентов влияния иодометанов. Для молекулы $CJ_4$ коэффициенты вли ния найдены путем аппроксимации по табл. 5, поэтому вычисленные н ним частоты $CJ_4$ и дают лишь порядок величины; тем не менее их инте претация очевидна.

## Обсуждение коэффициентов влияния галоидометанов

Итак, в нашем распоряжении имеются коэффициенты влияния все 16 галоидозамещенных метана. Несомненно они определяют объективн как картину потенциального поля каждой из 16 молекул, так и характе изменения электронного облака при переходе от одной молекулы к друго

В первой графе $k_x^*[C-X]$ табл. 5 вписаны аналоги квази-упруги «постоянных» — коэффициенты влияния $k_x^*$, однозначно характеризующи прочность связей типа $C-X$ ($X = F$, Cl, Br, J). Они дают величин изменения длин валентных связей $C-X$, приходящихся на единиц силы упругости, действующей вдоль этой же связи. В CGS системе $k_x^*$ из меряются, как известно [6], см / дин. Очевидно, с увеличением коэфф циента $k_x^*$ прочность связи $C-X$ ($X = F$, Cl, Br, J) уменьшается, и на оборот. Если исключить фторозамещенные метана, то, как следует и табл. 5, для каждого из типов молекул: $CH_3X$, $CH_2X_2$, $CHX_3$ и $CX$ ($X = J$, Br, Cl, F) при переходе $J \to Br - Cl$ прочность связи $C-X$ уве личивается равномерно и примерно на 20%, несмотря на то, что хлор в сравнении с атомами брома, и особенно иода, имеет значительну ионность. Напротив, при переходе от хлоро- к фторозамещенным метан прочность связи $C-X$ резко возрастает; причем для молекул типа $CH_3X$ прочность связи увеличивается приблизительно в 1,7 раза, для молекул типа $CH_2X_2$ и $CHX$ в 1,83 раза и для молекул типа $CX_4$ — в 2,2 раз

ому сильному возрастанию прочности связи C — F не следует удив-ся, так как фтор — субгалогенид, имеющий ионность 15.

Із табл. 5 ясно, что для хлоро- и в особенности для бромо- и иодо-щенных метана прочность связей C — J, C — Br, C — Cl неизменна второго знака после запятой включительно. Правда, в соответствии повышенной ионностью прочность связи C — Cl имеет тенденцию к уве-ению. При этом же переходе прочность связи C — F существенно растает: переход $CH_3F \rightarrow CH_2F_2$ вызывает увеличение прочности связи F примерно на 8%, переход $CH_3F \rightarrow CF_4$ влечет упрочнение приблизительно на 20%. Видимо наличие в молекуле метана двух и более мов фтора F приводит к уменьшению длины связи, к увеличению ее чности на 8% за счет «двоесвязности» [5], между тем как другая зь C — F приобретает одновременно ионный характер. Заметим, что линг на основе данных Брюквея [15] приходит к 10% двоесвязности зи C — F в $CH_2F_2$. Быть может, в четырехфтористом углероде существует дальнейшее увеличение «двоесвязности» и, соответственно, увеличение прочности связи еще на 8—10%.

Таблица 6

**Спектры частот иодометанов и их интерпретация**

| | Интерпретация | | | Наблюденные частоты | Вычисленные частоты | Разности $\omega_н - \omega_в$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | по Сильверу и Пильсену | по Та-Ю-Ву | наша | | | |
| 4 | | | $E(\mu)$<br>$F\mu$<br>$A\,q_x$<br>$F\,q_x$ | $E(\mu)$<br>$F(\mu)$<br>$A_1(q_x)$<br>$F(q_x)$ | 70<br>100<br>200<br>470 | |
| $J_3$ | $E(\mu)$<br>$A_1(\mu\delta q_x)$<br>$A_1(q_x\mu\delta)$<br>$E(q_x)$<br>$E(\delta)$<br>$A_1(q_н)$ | | $E(\mu)$<br>$A_1(\mu\delta q_x)$<br>$A_1(q_x\mu\delta)$<br>$E(q_x)$<br>$E(\delta)$<br>$A_2(q_н)$ | 112<br>?<br>416<br>576<br>1053<br>3020 | 131<br>350<br>400<br>587<br>1055<br>3029 | —19<br><br>+16<br>—11<br>—2<br>—9 |
| $J_2$ | | $A_1(\mu\delta)$<br>$A_1(q_x)$<br>$B_2(q_x)$<br>$\mathbf{A}_2(\delta)$ (?)<br>$\mathbf{B}_1(\delta)$ (?)<br>$\mathbf{A}_1(\alpha\delta)$ (?)<br>$\mathbf{B}_2(\delta)$ (?)<br>$A_1(q_н)$<br>$B_1(q_н)$ | $A_1(\mu\delta)$<br>$A_1(q_x)$<br>$B_2(q_x)$<br>$B_1(\delta)$<br>$A_2(\delta)$<br>$B_2(\delta)$<br>$A_1(\alpha\delta)$<br>$A_1(q_н)$<br>$B_1(q_н)$ | 120<br>487<br>567<br>713<br>1027<br>1130<br>1350<br>2970<br>3091 | 126<br>470<br>569<br>726<br>1030<br>1130<br>1350<br>3000<br>3071 | —6<br>17<br>—2<br>—13<br>—3<br>0<br>0<br>—30<br>+20 |
| $_3J$ | $A_1(q_x)$<br>$E(\delta)$<br>$A_2(\alpha\delta)$<br>$E(\alpha)$<br>$A_1(q_н)$<br>$E(q_н)$ | | $A_1(q_x)$<br>$E(\delta)$<br>$A_1(\alpha\delta)$<br>$E(\alpha)$<br>$A_1(q_н)$<br>$E(q_н)$ | 532,8<br>880,1<br>1251,5<br>1440,3<br>2969,8<br>3060,3 | 520<br>885<br>1253<br>1452<br>2975<br>3060 | +12,8<br>—4,9<br>—1,5<br>—11,7<br>—5,2<br>0,3 |

Средняя абсолютная ошибка $\Delta\omega^{ср}_{абс}$ 9,1

Во второй графе табл. 5 вписаны постоянные влияния типа $k_q^*$, представляющие собой аналоги «силовых постоянных» $k_q$ связи C — H; они определяют величину изменения длины связи C — H, отнесенную к еди-

ничной силе упругости, действующей вдоль этой связи. За исключени фторозамещенных, коэффициенты $k_q^*$ для всех типов молекул галоид метанов одинаковы и, с точностью до сотых включительно, равны $k_q^*$ для м тана. Следовательно, электронное облако связи C — H для всех галоид метанов $CH_3X$, $CH_2X_2$, $CHX_3$ и $CX_4$ (X = J, Br, Cl) практически од наково. Для фторозамещенных опять имеем особенность: при перехо $CH_3F \to CHF_3$ $k_q^*$ уменьшено примерно на 17%, т. е. существует 17% ул личение прочности связей C — H. Быть может такое упрочнение об словливается электронным резонансом Ферми.

Третья, четвертая и пятая колонки табл. 5 содержат значен коэффициентов $k_{\mu\mu}^*$ [X — C — X'], $k_\delta^*$ [X — C — H], $k_\alpha^*$ [H — C — H'], опр деляющие влияние углов типа X — C — X', X — C — H и H — C — H самих на себя, соответственно. Их величины дают деформацию угло отнесенную к единичной силе упругости, действующей по касательно к дуге, соответствующего угла. Для всех типов молекул перехо J → Br → Cl — F связан с вполне закономерным, но сильным уменьшен ем этих коэффициентов, особенно $k_{\mu\mu}^*$. Так, замена атома J на F во все молекулах вызывает уменьшение $k_{\mu\mu}^*$ в 2 с лишним раза, $k_\delta^* \sim 1{,}5$ раза; одна $k_\alpha^*$ уменьшается только в 1,06 раза, что составляет всего лишь 6—7 уменьшения; значит, прочность углов возрастает соответственно эти цифрам, а именно во фторозамещенных углы F — C — F' более че в 2 раза, углы F — C — H — в 1,5 раза. Углы же H — C — H' только в 6 — 7% более жестки к деформациям, чем углы J — C — J', J — C — J и H — C — H' в иодометанах, соответственно. Небольшое изменение $k_\alpha^*$ пр таком замещении отвечает характеристичности деформационной частоті 1450 см$^{-1}$. Переход $CH_3X \to CX_4$ при фиксированном галоиде X вызыва ет менее резкое уменьшение коэффициентов $k_{\mu\mu}^*$, $k_\delta^*$, особенно $k_\alpha^*$, но здесь закономерность изменения их бесспорна. Интересно, что для бромо и иодозамещенных вышеотмеченный переход вовсе не изменяет постоян ной $k_\alpha^*$, а для иодометанов $k_\alpha^*$ совпадает даже с его величиной для метана Разумеется, этого надо было ожидать.

Далее постоянные влияния $h_\mu^*$, $h_\delta^*$, $h_\alpha^*$ (см. колонки 6, 7 и 8 табл. 5 определяют влияние колебаний связей C — X на связи C — X' и C — H и влияние связи C — H на C — H', соответственно. При переходах $CH_3X \to CX_4$ (X = Cl, Br, J) $h_\mu^*$, $h_\delta^*$ не изменяются вовсе; это постоянство сохраняется даже для X = Cl, хотя хлор значительно более электроотрицателен, чем Br и J. Но и здесь фторозамещенные стоят особняком: при замещении $CH_3F \to CF_4$ $h_\mu^*$, и $h_\delta^*$ уменьшаются по абсолютной величине (более чем в 1,5 раза). Для всех видов молекул замещение J → Br → Cl → F влечет очень сильное (в несколько раз) уменьшение $h_\mu^*$, но $h_\delta^*$ в молекулах $CHX_3$ и для $CH_3J \to CH_3Br$, $CH_2J_2 \to CH_2Br_2$ сохраняет свое значение. Не ясно, но все переходы ведут к изменению коэффициента $h_\alpha^*$, хотя для $CH_3X$ (X = F → Cl → Br → J) $h_\alpha^*$ стремится к его величине для метана. Следовательно, на взаимовлияние различных связей C — H в сильной степени сказывается наличие в молекуле атомов галоида, особенно фтора. Заметим, что коэффициенты влияния $h_\alpha^*$, $h_\delta^*$ и $h_\mu^*$ составляют еще бо́льшую долю от диагональных коэффициентов $k_q^*$, $k_x^*$, чем $h_\alpha$, $h_\mu$ от $k_q$, $k_x$; ими поэтому нельзя пренебрегать при расчете коэффициентов влияния.

Наконец, переходим к обсуждению коэффициентов влияния $A_\mu^{X*}$, $A_\delta^{X*}$, $A_\delta^{H*}$ и $a^*$ (колонки 9—12). Они характеризуют влияние связей C — X, C — X', C — H, C — H' на углы X — C — X', X' — C — H, H — C — X, H — C — H', соответственно и также имеют вполне закономерное измене-

; $A_{\mu}^{X*}$ и особенно $A_{\delta}^{X*}$ по абсолютной величине резко возрастают как переходах $CH_3X \to CX_4$ (X задано), так и при замещении $F \to Cl \to Br$ данного типа молекул. Отсюда можно заключить, что при подобных овиях существует сильное возрастание взаимодействия связей C — X углы X — C — X′ и X — C — H. С увеличением в метане числа заме- ющих водород атомов галоида данного сорта коэффициенты $A_{\delta}^{H*}$ и $a^*$ абсолютному значению уменьшаются, но постепенно возрастают при ещении $F \to Cl \to Br \to J$ в каждом из типов молекул. Надо указать, роль коэффициентов типа $A^*$ и $a^*$ в образовании частот действитель- весьма существенна (см. табл. 5), и поэтому пренебрегать в расчетах частот незаконно. Для соответствующих динамиче- х коэффициентов на это еще раньше указывал Б. И. Степанов [1]. Заканчивая обзор табл. 5, надо отметить, что и постоянные ти- $l_{\mu\mu}^*$, $l_{\mu\delta}^*$, $l_{\delta\delta}^{X*}$, $l_{\delta\delta}^{H*}$, $l_{\alpha\delta}^*$ и $l_{\alpha\alpha}^*$, которые определяют взаимовлияние углов, ющих два общих атома, отражают закономерность их изменения и сят тоже существенный вклад в образование частот. Индексы при к указывают типы взаимодействующих углов. Значки X и H справа рху обозначают, что общими связями углов являются C — H и C — X, ответственно. Как следует из таблицы, постоянные $l_{\delta\delta}^{X*}$ и $l_{\delta\delta}^{H*}$ различ- по величине. Наконец, коэффициент $l_{\alpha\alpha}^* = l^*$ сохраняет свое значение всех галоидометанов и приблизительно совпадает с его величиной метана.

## Выводы

1. Методом определителей получены коэффициенты влияния галоидо- ганов $CH_3X$, $CH_2X_2$, $CHX_3$, $CX_4$ (X = Br, Cl, F).

2. Методом комбинированного наискорейшего спуска определены коэф- циенты влияния иодозамещенных метана, произведены расчет и интер- етация частот этих молекул. Обнаружена ошибка в интерпретации тот молекулы $CH_2J_2$, выполненной Та-Ю-Ву. Частоты 1350, 1130, 1027, 3 см$^{-1}$, отнесенные Та-Ю-Ву к колебаниям типа $B_2(\delta)$, $A_1(\alpha\delta)$, $B_1(\delta)$ $A_2(\delta)$, следует отнести к колебаниям $A_1(\alpha\delta)$, $B_2(\delta)$, $A_2(\delta)$ и $B_1(\delta)$.

3. Показано, что недопустимо производить расчет частот молекул, енебрегая недиагональными коэффициентами влияния.

4. Если не считать сверхгалогенида — фтора, то переходы $CH_4 \to CJ_4$, $H_4 \to CBr_4$, $CH_4 \to CCl_4$ для всех типов молекул практически не изменяют очности связи C — H и C — X. Переход $CH_4 \to CF_4$ увеличивает очность связи C — F примерно на 20% и уменьшает прочность свя- C — H.

Ленинград

Поступила
5. VI. 1950

## ЛИТЕРАТУРА

. Б. И. Степанов, ЖЭТФ, 15, 43, 1945; ДАН, 40, 296, 1943; 45, 61, 1945.
. П. Г. Маслов, ДАН, 70, 985, 1950.
. П. Г. Маслов, ДАН, 67, 819, 1949.
. П. Г. Маслов, Журн. физ. хим., 25 стр. 594, 1951.
. М. А. Ельяшевич, Журн. физ. хим. 15, 847, 1941; Усп. физ. наук, 28, 482, 1946.
. П. Г. Маслов, Учен. зап. ЛГИ, 24, вып. 3, 1950.
. П. Г. Маслов, ЖЭТФ, 20, стр. 609, 1950; ДАН, 70, 179, 1950.
. Bacher u. Wagner, Zs. f. phys. Chem. 43, 191, 1939.
. K. W. F. Kholrauschu. J. Wagner, Zs. f. phys. Chem. 45, 93, 1939.
. S. Silver, Journ. Chem. Phys., 8, 919, 1940.
. Ta-You-Wu, Journ. Chem. Phys., 10, 116, 1942.
. Manneback a. M. Hempetisme, Proc. Ind. Acad. Sci., 9, 286, 1939.
. Г. Плачек, Релеевское рассеяние и раман-эффект, ОНТИ, 1935.
. М. В. Волькенштейн и М. А. Ельяшевич, ДАН, 41, 330, 1943.
. Л. Паулинг, Природа химической связи, Гостехиздат, 1947.
. L. O. Brockway, Journ. Phys. Chem., 41, 747, 1937.

# К ОПРЕДЕЛЕНИЮ КОЭФФИЦИЕНТОВ ВЛИЯНИЯ ДЛЯ КОЛЕБАН МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

## III. О СВЯЗИ КОЭФФИЦИЕНТОВ ВЛИЯНИЯ С ДРУГИМИ ПАРАМЕТРАМИ МОЛЕКУЛ

*П. Г. Маслов*

Все параметры молекул и соответственно отдельных валентных св зей ее (поляризуемость, дипольные моменты, постоянные потенциальн энергии, равновесные длины связей и пр.) определяются одной пр чиной — поведением электронного облака молекулы. Деформацией электро ного облака отдельной связи или молекулы в целом обусловлено изменен всех физических величин, зависящих от конфигурации этого электро ного облака. Следовательно, параметры молекул и, в частности, валентны связей находятся в тесном взаимоотношении. Даже такая, казалась бы не имеющая отношения к характеристике молекулы или валентной связ величина, как сродство атомов к электрону $E$ (это мы увидим ниже) оказывает влияние на параметры отдельных связей молекулы. Проч ность связи существенно зависит от способности атомов образовыва данную связь, т. е. от их сродства к электроду. Поэтому при замеще нии одного из атомов связи другим атомом, имеющим иное сродство электрону $E$, должно измениться электронное облако связи и, зна чит, как прочность связи, так и равновесная длина ее, поляризуе мость, постоянная потенциальной энергии $k_x$ или $k_x^*$ и т. д.

Таким образом, исследование законов взаимодействия параметров может привести к важным результатам, объясняющим поведение моле кулы как сложной динамической системы, образованной из ядер.

Принципиально эта проблема может быть решена точно квантово-механически. Однако для многоатомных систем точный теоретический расчет задачи практически невозможен, по крайней мере в настоящее время. Поэтому здесь приобретают важное значение полуэмпирические методы.

Нам кажется, что для установления законов зависимости между параметрами молекул, прежде всего родственных молекул, получающихся одна из другой путем замещений, окажут существенную помощь найденные из частот системы постоянных потенциальной энергии, именно коэффициенты влияния [1]. Широко распространенные в литературе, так называемые динамические коэффициенты, в частности «силовые постоянные», для этой цели не пригодны по двум причинам: во-первых, они не инвариантны к преобразованиям координат [2]; во-вторых, как видно из изложенного ниже, законы зависимости их от других характеристик валентных связей молекул более сложны, чем для коэффициентов влияния. Напротив, многие коэффициенты влияния обладают свойством инвариантности к подобным преобразованиям, т. е. они зависят не от всей совокупности координат, описывающих молекулу, как это имеет место для каждой из динамических постоянных, но лишь от координат, остающихся неизменными при преобразовании [1]. Итак, при помощи систем коэффициентов влияния можно дать более полную объективную картину распределения электронов внутри связей молекул и,

...т, более объективные закономерности между различными парамет-... что, несомненно, привело бы к интересным выводам, связанным ...роением и физико-химическими свойствами как отдельных молекул, ... образованных из них веществ.

...тронутая проблема исключительно сложна. Чтобы подойти к ее ...шению, следует рассмотреть прежде всего совокупности близких ...венных молекул, каковыми являются галоидометаны, галогениды ..., и показать, исходя из опыта, в какой зависимости находятся ...етры связей, например $C-X^{(i)}$ ($X = J$, Br, Cl, F), входящих в ...чные группы родственных молекул. Попытаемся сопоставить те ...ные параметры для ...й $C-F$, $C-Cl$, ...Br, $C-J$ галоидо-...ов $CH_3X$ ($X = F$, ..., Br, J), для связей ...F, $H-Cl$, $H-Br$, ... галогенидов, свя-... $Na-F$, $Na-Cl$, ...Br и $Na-J$, $K-J$, ...Br, $K-Cl$, $K-F$ ...чно-галоидных со-...NaX, KX ($X = J$, Br, ..., F).

...остановимся прежде ... на взаимоотно-...ии коэффициентов ...ния типа $k_x^*$ и соот-...ствующих им равно-...ых длин связей $x_0$. ...оторые авторы ут-...ждают, что нет ка-...либо закономерно-... между изменением, ...пример, силовых по-...янных и $k_x$ и их рав-...сными длинами. Это ...о, если сопоставлять ... $x_0$ для случайных ...ов связей, например $C = O$, $C-F$, $C-H$, и т. д. Искать законо-...остей для параметров таких связей бессмысленно. Однако для ва-...ных связей, один атом которых задан, а другие атомы родственны ...воим свойствам, закономерная зависимость между параметрами су-...твует, и ее можно обнаружить.

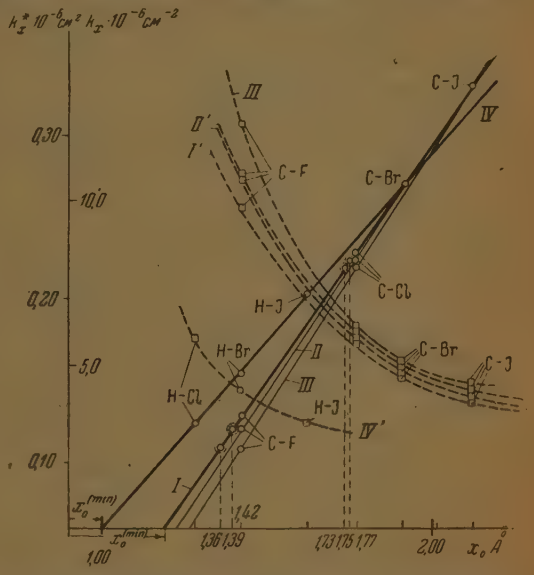



Рис. 1. Коэффициенты влияния $k_x^*$ и «силовые постоянные» $k_x$ связей C — X, H — X галогенидов HX и галоидометанов (X — Hal) как функции равновесных длин связей $x_0$

На рис. 1 воспроизведена эмпирическая зависимость $k_x^* = f_1(x_0)$ для ...ентных связей $C-J$, $C-Br$, $C-Cl$, $C-F$ галоидометанов типа $CH_3X$ ...ния $I$), $CH_2X_2$ и $CHX_3$ (линия $II$) и $CX_4$ (линия $III$), где ...= J, Br, Cl, F. Там же для этих типов молекул изображена зависи-...ть «силовых постоянных» $k_x$ от тех же равновесных длин связей $k_x = \varphi_1(x)_0$, для молекул типа $CH_3X$ (линия $I'$), $CH_2X_2$, $CHX_3$ (ли-... $II'$) и $CX_4$ (линия $III'$). Как видно из рис. 1, обе функции $k_x^* = f_1(x_0)$ ...$_x = \varphi_1(x_0)$ отражают вполне закономерный ход изменения; но ...и первая функция весьма хорошо удовлетворяет линейному закону, ...вторая носит более запутанный и сложный характер. То, что точки, ...ечающие одной связи, по различным типам молекул, не укладывают-...на единой прямой, объясняется следующим: коэффициенты влияния ...числялись по динамическим постоянным Степанова[2], при расчете ...орых равновесная длина каждой из связей $C-F$, $C-Cl$, $C-Br$,

С — J полагалась одинаковой во всех типах молекул $CH_3X$, $CH_2$ $CHX_3$ и $CX_4$ (X = J, Br, Cl, F) при фиксированном X, что не соо верно, особенно для фторо- и хлорозамещенных метана. По дан Броквея [3], в молекулах $CF_4$, $CHF_3$ $CH_2F_2$, $CH_3F$ равновесные дл связей $C-F^{(i)}$ равны, соответственно, 1,36, 1,39, 1,39, 1,42 Å. Та укорочение длины связи $C-F^{(i)}$ при переходе $CH_3F \rightarrow CF_4$ вполне ответствует изменению коэффициента влияния $k_F^*$: 0,11; 0,12; 0,12, 0,13 [ увеличение которого отвечает разрыхлению связи, т. е. уменьшен ее прочности. Если из точек С — F прямой *II* и *III* прове отрезки прямых, параллельные оси абсциссс, до пересечения линией *I* и из точек пересечения опустить перпендикуляры на абсцисс, то на последней получим точки, соответствующие равновеси длинам связи С — F: 1,36, 1,39, 1,39, 1,42 Å, которые точно совпада с данными Броквея. Аналогичное построение для точек С — Cl, легко видеть, дает следующие уточненные равновесные длины свя С — Cl в молекулах $CCl_4$, $CHCl_3$, и $CH_2Cl$ и $CH_3Cl$: 1,73, 1,75, 1,75 и 1,77 Мы надеемся, что более точный опыт подтвердит эти результаты. Про водя построение зависимости $k_x^* = f(x_0)$ с учетом только-что получены равновесных длин связей С — F и С — Cl [точки $(C-F)_{CF_4}$ $(C-F)_{CH}$ $(C-F)_{CH_2F_2}$, $(C-F)_{CH_3F}$, $(C-Cl)_{CCl_4}$, $(C-Cl)_{CHCl_3}$ и т. д.], мы получ единую прямую *I* для связей всех типов галоидометанов. На рис. 1 же функции построены для всех галогенидов HJ, HBr, HCl, HF (лин *IV* и *IV'*); при этом коэффициенты $k_x^*$ и $k_x$ найдены из элементарн соображений путем деления соответствующих кинематических коэффи ентов на квадраты опытных частот или квадратов частот на кинемати ские коэффициенты, соответственно. Равновесные длины связей заимст ваны из книги Паулинга [4]. Таким образом, и для галоидоводород формула $k_x^* = f_1(x_0)$ подчине весьма строго линейному за ну, в то время как $k_x = \varphi_1$ ( выражает более сложную за симость.

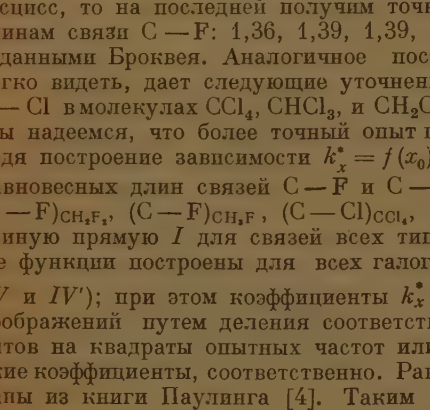



Рис. 2. Коэффициенты влияния $k_x^*$ и «силовые постоянные» $k_x$ связей Na—X, K—X щелочно-галоидных солей NaX, KX (X — —Hal) как функции равновесных длин связей $x_0$

Линейный характер экспер ментальных графиков $k_x^* = f_1($ имеет место, как это вид из рис. 2 (графики *I* и *II*), да для щелочно-галоидных сол NaX (X = J, Br, Cl, F), K (X = J, Br, Cl). Построен графиков производилось из с дующих соображений: щело но-галоидные соли имеют ис ную кубическую кристалли скую решетку. Частоты собств ных колебаний гетерополяр связей $Na^+ - X^-$, $K^+ - X^-$, к известно [5], находятся по ос точным лучам. Если счит колебания связей $Na^+ - X$ $K^+ - X^-$ свободными, то опытным собственным часто нетрудно вычислить отвечающие им коэффициенты влияния $k_x^*$ и ди мические коэффициенты $k_x$, так же как это было сделано для галои водородов. Для этой цели мы использовали опытные собственные ч тоты по Барнесу [6]. Равновесные длины связей были заимствован Паулинга [4].

так, по крайней мере, для галаидометанов, галоидоводородов HX
огенидов щелочных металлов $NaX_-$, KX (X = J, Br, Cl, F) зависи-
аналога «силовой постоянной» — коэффициента влияния $k_x^*$ от рав-
ных длин связей $x_0$, практически удовлетворяет линейному закону

$$k_x^* = m\,(x_0 - x_0^{(\text{мин})}), \tag{1}$$

остоянный коэффициент $m$ различен для различных типов связей
$-X_-$, Na — X, K — X, H — X ($X_-$ = J, Br, Cl, F) и представляет собой
нс угла, образованного графиком с осью абсцисс (рис. 1), $x_0^{\text{мин}}$ —
мальное значение равновесной длины связи данного типа, для
ого прочность связи была бы бесконечно велика, — и измеряется
ком, отсекаемым графиком на оси абсцисс. Будет ли справедлив
ниженный закон (1) для других типов связей, — вопрос будущего.
ко несомненно одно, что практически более ценна зависимость
$f_1(x_0)$, чем $k_x = \varphi_1(x_0)$.

алее, для галоидоводородов HJ, HBr, HCl на рис. 3 построены
ции: $\alpha = f_2(k_x^*)$ и $\alpha = f_2\,(k_x)$, $\alpha_1 = f_3, (k_x^*)$ и $\alpha_1 = \varphi_3(k_x)$, $\alpha_2 = \alpha_3 =$
$(k_x^*)$ и $\alpha_2 = \alpha_3 = \varphi_4\,(k_x)$ (графики $I$ и $I'$, $II$ и $II'$ $III$ и $III'$, соответст-
) и галоидометанов (графики $IV$, $V$, $VI$ и $VII'$); численные величины
средних поляризуемостей связей $\alpha = \frac{1}{3}(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)$, главных значе-
эллипсоида поляризуемости вдоль связи $\alpha_1$, взаимно перпендикулярн-
друг к другу и к длине связи $\alpha_2 = \alpha_3$, взято по Денбаю [7]. Для
идометанов наряду с $\alpha$ была взята рефракция связи $R$, что, как
тно, для выяснения характера закономерности безразлично; и здесь
г место достаточно хорошо выполняющийся линейный закон типа:

$$\left.\begin{aligned} \alpha &= c + d\,k_x^*, \\ \alpha &= c_1 + d_1\,k_x^*, \\ \alpha_2 = \alpha_3 &= c_2 + d_2\,k_x^* \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

$c$, $c_1$, $c_2$, $d$, $d_1$, $d_2$ — постоянные члены, различные для
ичных типов связи. Они легко могут быть найдены, если из-
ны $\alpha$ и $k_x^*$, $\alpha_1$ и $k_x^*$, $\alpha_2 = \alpha_3$ и $k_x^*$, хотя бы для двух точек (связей)
адимому (2), практически будет справедливо для всех родственных
ей, один атом которых фиксирован, а другой замещается атомами
ой группы периодической системы Д. И. Менделеева, особенно если
ны не слишком сильно отличаются по электроотрицательности.

Конечно, линейность уравнений (2) приближенна и это не следует
вать. Однако, например, по графикам $I$, $II$ и $III$ нетрудно опреде-
, ориентировочные значения $\alpha$, $\alpha_1$, $\alpha_2 = \alpha_3$ для связей C — F, C — J;
C — J; $\alpha_1 = 6{,}60 \cdot 10^{-24}$ см$^3$, $\alpha_2 = \alpha_3 = 3{,}82 \cdot 10^{-24}$ см$^3$, $\alpha = 4{,}80 \cdot 10^{-24}$ см$^3$,
C — F — молекулы $CH_2F_2$ и $CHF_3$ : $\alpha_1 = 0{,}83 \cdot 10^{-24}$ см$^3$, $\alpha_2 = \alpha_3 = 0{,}51 \cdot$
$^{-24}$ см$^3$; $\alpha = 0{,}62 \cdot 10^{-24}$ см$^3$; молекулы $CH_3F$ : $\alpha_1 = 1{,}10 \cdot 10^{-24}$ см$^3$,
$\alpha_3 = 0{,}67 \cdot 10^{-24}$ см$^3$; $\alpha = 0{,}81 \cdot 10^{-24}$ см$^3$; молекулы $CF_4$ : $\alpha_1 = 0{,}53 \times$
$^{-24}$ см$^3$, $\alpha_2 = \alpha_3 = 0{,}34 \cdot 10^{-24}$ см$^3$; $\alpha = 0{,}47 \cdot 10^{-24}$ см$^3$.

Принимая во внимание ориентировочность исходных данных для $\alpha_1$,
$= \alpha_3$ и $\alpha$, по которым производилось построение графиков, наш расчет
о считать удовлетворительным.

Интересно еще отметить следующее: допустим, что линейный закон (2)
ведлив и для первых производных поляризуемостей $\alpha_1$ и $\alpha_2$ по
ебательным координатам $q$ как функций коэффициентов влияния $k_x^*$,

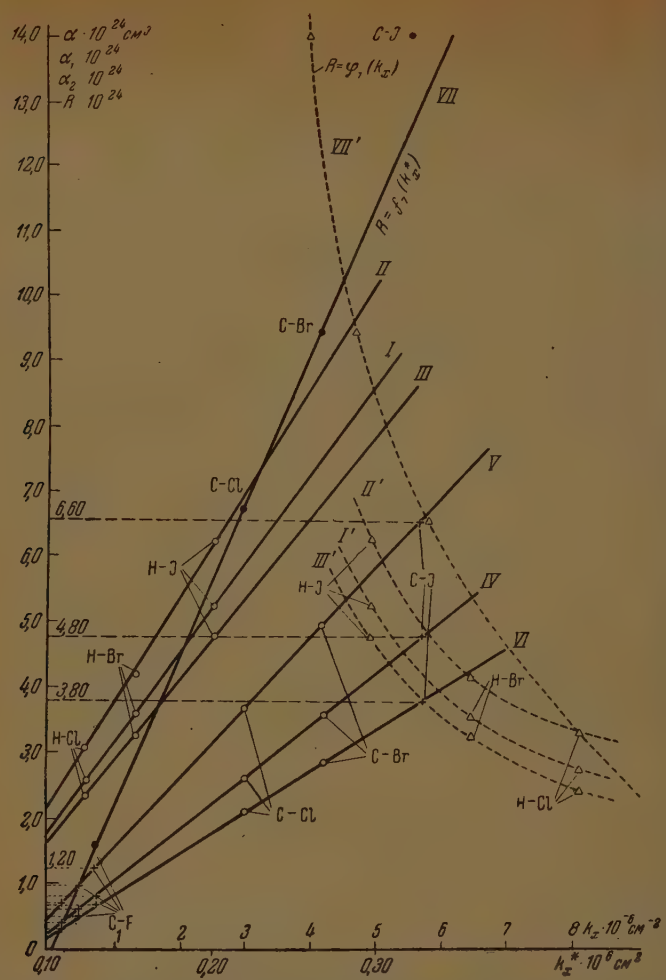



Рис. 3. Зависимость поляризуемости связи $\alpha$ как функции коэффициента влияния $k_x^*$ : $\alpha = f(k_x^*)$ и как функции «силовой постоянной» связи $k_x$: $\alpha = \varphi(k_x)$

т. е. для $\alpha_1' = \frac{\partial \alpha_1}{\partial q} = f_6(k_x^*)$ и $\alpha_2 = \frac{\partial \alpha_2}{\partial q} = f_7(k_x^*)$. Если по значениям $\alpha_1'$ и для связей C — Br и C — Cl [2] построить графики $\alpha_1' = f_6(k_x^*)$ и $\alpha_2' = f_7($ (рис. 4), то легко найдем величины $\alpha_1'$ и $\alpha_2'$ для связей C — F и C — $(\alpha_1')_{C-F} = 2{,}08 \cdot 10^{-16}$, $(\alpha_2')_{C-F} = 0{,}40 \cdot 10^{-16}$, $(\alpha_1')_{C-J} = 3{,}72 \cdot 10^{-16}$ и $(\alpha_2')_{C-J} = 1{,}02 \cdot 10^{-16}$. Отсюда по формулам [2]:

$$\rho_1 = \frac{6(\alpha_1' - \alpha_2')^2}{5(\alpha_1' + 2\alpha_2')^2 + 7(\alpha_1' - \alpha_2')^2},$$

$$\rho_N = \rho_2 = \frac{3\rho_1}{9 - 7\rho_1},$$

$$\rho_N = \rho_3 = \frac{3\rho_1}{27 - 28\rho_1},$$

труда вычисляются степени деполяризации $\rho_1$, $\rho_2$ и $\rho_3$ полностью тричных частот, обусловленных колебаниями связей C — F и C — J лекулах $CH_3F$ и $CH_3J$, $CH_2F_2$ и $CH_2J_2$, $CHF_3$ и $CHJ_3$, соответственно. результаты, а также для сравнения рассчитанные значения , $\rho_3$ для $CH_3Cl$ и $CH_3Br$, $CH_2Cl_2$ и $CH_2B_2$, $CHCl_3$ и $CHBr_3$ М. Н. Волькен- на [8] и опытные величины деполяризации частот сведены в табл. 1.

Таблица 1

| Молекулы | Молекулы | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $CH_3F$ | $CH_3Cl$ | $CH_3Br$ | $CH_3J$ | $CH_2F_2$ | $CH_2Cl_2$ | $CH_2Br$ | $CH_2J_2$ | $CHF_3$ | $CHCl_3$ | $CHBr_3$ | $CHJ_3$ |
| числ. . . . . | **0,28** | 0,26 | 0,22 | **0,20** | **0,12** | 0,11 | 0,09 | **0,08** | **0,044** | **0,040** | **0,030** | **0,029** |
| лтн. . . . . | | 0,20 | 0,20 | 0,21 | | 0,09 | 0,11 | | | 0,06 | 0,09 | |
| та ω(C—X) . . | 1049 | 712 | 610 | 533 | 1073 | 700 | 577 | 487 | 937 | 667 | 539 | 416 |

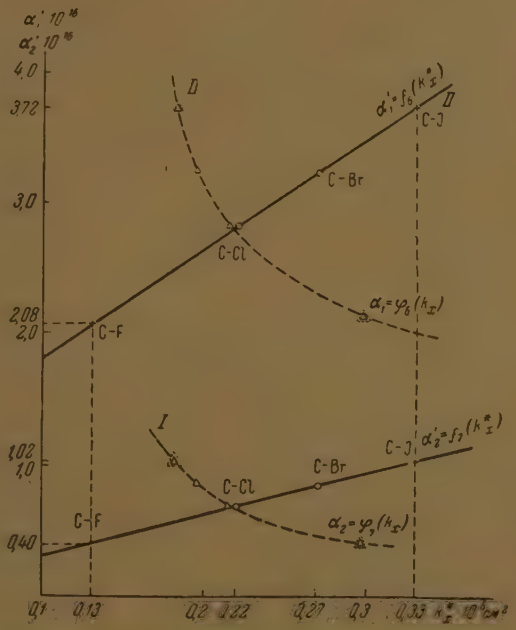



Рис. 4. Зависимость первых производных поляризуемостей $\alpha'_1$ и $\alpha'_2$ по колебательным координатам от коэффициентов влияния $k^*_x$

бращаясь ко второй строке таблицы, ясно видно, что наши данные дятся в хорошем соответствии с результатами вычислений Волькен- ина. Расчет деполяризации $\rho_1$ для $CH_3J$ практически точно совпадает ответствующим опытным значением (0,20 и 0,21). К сожалению, ные данные для деполяризаций частот других молекул отсутствуют е или если и есть кое-какие, то даны в различных скалах, что удняет их сравнение с рассчитанными величинами деполяризаций.

Итак, приведенные результаты нашего расчета свидетельствуют о с
что предположение о приближенной линейности функций $\alpha_1' = f_6(k_x^*)$
$\alpha_2' = f_7(k_x^*)$ правдоподобно. По крайней мере, было бы интересно пр
вести графическое сопоставление $k_x^*$ и $\alpha_1'$, $\alpha_2'$ для большего числа свя
для различных типов родственных связей. Примечательно, что если
функции $\alpha_1' = f_6(k_x^*)$, $\alpha_2' = f_7(k_x^*)$ действительно были линейными,
$\alpha_1' = \varphi_6(k_x)$ и $\alpha_2' = \varphi_7(k_x)$ имели бы более сложный характер зависим
(линии $I'$ и $II'$, рис. 4).

Наконец, обратим еще внимание на характер эмпирической за
мости сродства к электрону $E$ атомов галоидов в аналогичных соед
ниях с некоторыми фиксированными атомами от коэффициентов влияни
с одной стороны: $E = f_5(k_x^*)$ и от «силовых постоянных» $k_x$ связе
с другой: $E = \varphi_5(k_x)$. На рис. 5 эти функции представлены
фиками $II$ и $II'$ для связей C — X (X = J, Br, Cl, F) галоидометано
графиками $I$ и $I'$ для связей H — X галоидоводородов HX, соответстве

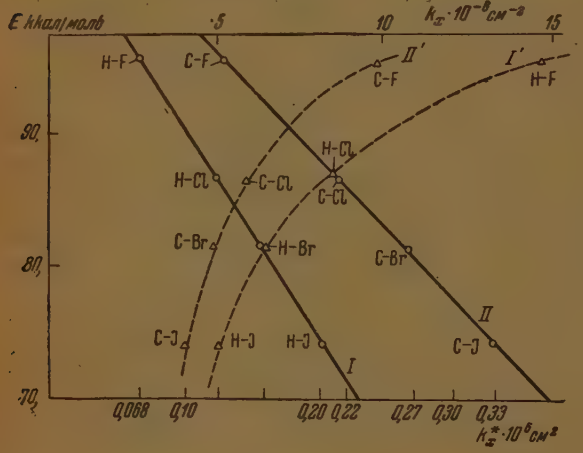



Рис. 5. Зависим
сродства атомов
лоидов к элект
$E$, как функции к
фициентов влияни
(графики $I$, $II$) и
ловых постоянных
(графики $I'$, $II'$)
зей H — X галоги
дов HX, C—X га
дометанов $CH_3$

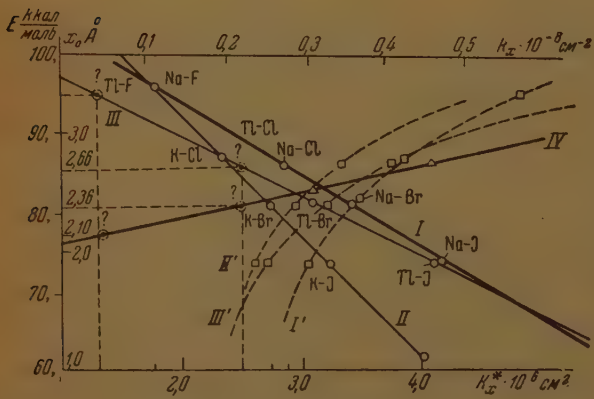



Рис. 6. Зависим
сродства атомов
лоидов к электр
$E$, как функции к
фициентов влия
$k_x^*$ (графики $I$,
$III$) и «силовых
стоянных» $k_x$ (гра
ки $I'$, $II'$, $III'$)
лочно-галоидных
лей TlX

Те же функции на рис. 6 изображены для связей Na — X (графи
$I$ и $I'$) и K — X (графики $II$ и $II'$) галогенидов щелочных метал
NaX, KX (X = J, Br, Cl, F), соответственно. Данные для сродства а
мов галоидов к электрону взяты по Гельмгольцу и Майеру [9]. Сов

) очевидно, что, в то время как эмпирически функция $E = f_5(k_x^*)$ сех типов связей очень хорошо следует линейному уравнению типа

$$E = p - r k_x^*, \tag{6}$$

, $r$ — постоянные, зависящие от рода связи, функция $E = \varphi_5(k_x)$ и не похожа на линейную. Факт приближенной линейности (6) весьма чателен; объяснить его теоретически пока не удалось. Мы склонны ь, что, по крайней мере приближенно, линейность закона (6) имеет и для других совокупностей родственных валентных связей. Напри- рассмотрим соли галогенидов таллия TlX (X = J, Br, Cl, F). Нетрудно коэффициенты влияния связей Tl — X по остаточным лучам [5] так же, то было сделано для NaX и KX. Сродство атомов галоидов к электро- звестно [4, 5], измерены и равновесные длины связей Tl — Br, J [4, 5]. Принимая во внимание вышеизложенное, естественно сде- предположение, что функции (6) и (1) будут действительны и для X = J, Br, Cl, F). По данным для Tl — Br, Tl — J легко построить ции (6) и (1) (рис. 6, графики *III* и *IV*, соответственно). Путем тавления графиков *III* и *IV* нетрудно по ним найти, во-первых, фициенты влияния Tl — Cl и Tl — F и, таким образом, длины волн венных колебаний $\lambda_1 = 78\ \mu$, $\lambda_2 = 42\mu$, соответственно; во-вторых, овесные длины связей Tl — Cl и Tl — F: 2,36, и 2,12 Å, вместо 2,46 1 Å, соответственно, найденных по сумме ковалентных радиусов Следовательно, наше предположение о линейности функций $f_5(k_x^*)$ и $x_0 = f_1(k_x^*)$ для TlX является, повидимому, разумным. ко было бы преждевременным принимать окончательное решение нейности (6) для прочих родственных связей. Необходимы дальней- исследования.

заключение считаю приятным долгом выразить глубокую благо- сть проф. М. А. Ельяшевичу.

## Выводы

. Установлено, что коэффициенты влияния имеют преимущество д широко распространенными в литературе динамическими постоян- , поэтому в дальнейшем, по крайней мере наряду с последними, ует определять системы коэффициентов влияния.

. Эмпирически установлено, что для галоидометанов, галоидоводо- в HX, галогенидов щелочных металлов NaX, KX аналоги «силовых оянных» — коэффициенты влияния $k_x^*$ с большой точностью связаны йно: 1) с поляризуемостями связей $\alpha_1$ $\alpha_1$, $\alpha_2 = \alpha_3$, 2) с равновесными ами связей $x_0$, 3) со сродством атомов галоидов к электрону $E$ и, может, с $\alpha_1'$ и $\alpha_2'$, между тем как те же зависимости для «силовых оянных» $k_x$ далеки от линейности.

. Вполне возможно, что по известным из опыта значениям коэф- ентов влияния откроется возможность определять из графиков аточно точные величины равновесных длин связей $x_0$, поляризуемостей $\alpha_2$, $\alpha = \frac{1}{3}(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)$, производных $\alpha_1' = \frac{\partial \alpha_1}{\partial q}$, $\alpha_2' = \frac{\partial \alpha_2}{\partial q}$, сродство ов к электрону $E$ и, быть может, степени деполяризации $\rho$ частот ебаний.

. Повидимому, с известной осторожностью, выводы предыдущего кта, быть может, можно распространить на кристаллы.

Ленинград

Поступила
5. VI. 1950

## ЛИТЕРАТУРА

1. П. Г. Маслов, ДАН, 67, 819, 1949.
2. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степан Колебания молекул, Гостехиздат, 1949.
3. L. O. Brockway, Journ. Phys. Chem., 41, 747, 1937.
4. Л. Паулинг, Природа химической связи, Госхимиздат, 1947, 170.
5. М. Борн и Гепперт-Майер, Теория твердого тела, ОНТИ, 179.
6. B. B. Barnes, Zs. f. Phys., 75, 723, 1932.
7. K. Denbigh, Trans. Farad. Soc., 36, 939, 1940.
8. М. В. Волькенштейн, Acta Phys.-chim. URSS, 20, 833, 1945. ДАН 349, 1944; ЖЭТФ, 18, 138, 1948.
9. L. Helmholz, J. E. Mayer, Journ. Chem. Phys., 2, 245, 1934.
10. M. L. Huggins, Phys. Rev., 28, 1086, 1926. L. Pauling, M. E. Higgins, Zs. Krist., 87, 205, 1934.
11. П. Г. Маслов, Журн. физ. хим., 25, 702, 1951.

# КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ХЛОРИСТОГО ВИНИЛА В РАСТВОРАХ ПОД ВЛИЯНИЕМ ПЕРЕКИСИ БЕНЗОИЛА

*Г. В. Ткаченко, П. М. Хомиковский и С. С. Медведев*

Исследования, посвященные полимеризации хлористого винила [1], ржащие значительное число существенных экспериментальных фак- имеют преимущественно качественный характер.

Задачей этой работы являлось изучение кинетических закономерностей мериза́ции хлористого винила в гомогенной системе (в среде веществ, творяющих образующийся полимер).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Исходные вещества

Хлористый винил. Применялся хлористый винил, полученный обработ- дихлорэтана спиртовой щелочью. После сушки пропусканием через твердый ристый кальций хлористый винил подвергался разгонке на колонке Подбиль- а.

Перекись бензоила очищалась осаждением метиловым спиртом из раство- в хлороформе. Применялся препарат, содержащий 98—99% перекиси бензоила.

Дихлорэтан. Промытый водой и высушенный над хлористым кальцием лорэтан подвергался двукратной перегонке. Применялась фракция, кипящая 83—84° С.

Бензол. Очищался путем многократного встряхивания с серной кислотой и м с ртутью. Промытый водой и высушенный продукт перегонялся.

### Методика

Полимеризация. Скорость полимеризации определялась дилато- трически. Дилатометр представлял собой стеклянную ампулу объемом ло 35 мл (диаметр 15 мм, высота 150—160 мм), спаянную с капил- ром. Была установлена прямолинейная зависимость между смещением овня в капилляре и количеством образующегося полимера. В условиях ших опытов смещению уровня на 1 мм отвечает образование 0,01 г лимера, что соответствует 0,5% полимеризации при начальной кон- нтрации хлористого винила 5%.

Так как кислород оказывает влияние на скорость полимеризации, ыты проводились при отсутствии воздуха. Дозировка и освобождение ходных веществ от растворенного в них воздуха осуществлялись на тановке [2], изображенной на рис. 1. Эвакуированная колба *A* запол- лась хлористым винилом, предварительно освобожденным от воздуха огократным замораживанием и оттаиванием в вакууме. В припаянный установке дилатометр вводились перекись бензоила и растворитель ихлорэтан или бензол), и тем же способом удалялся растворенный воз- ух. Затем в дилатометре, охлажденном жидким воздухом, в вакууме нденсировался хлористый винил. Отсчет количества введенного в дила- метр мономера осуществлялся по манометру *B* (1 мм соответствует 0071 г хлористого винила при 23° С). Система заполнялась азотом, и латометр отпаивался. Полимеризация проводилась в водяном термо- ате, в котором поддерживалась температура с точностью ±0,1°.

Определение средней степени полимеризации. Для выделе полимера раствор, полученный после полимеризации, выливался в метиловый сп При этом полимер выделялся полностью. Полимер отделялся центрифугирован промывался метиловым спиртом и высушивался в вакууме (при комнатной те ратуре) до постоянного веса.

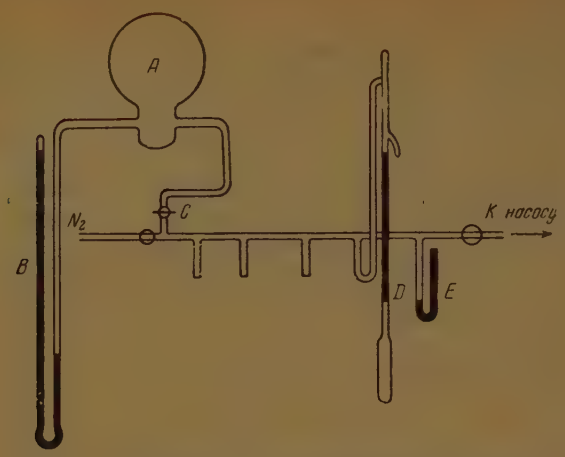



Рис. 1. Схема установки для заполнения дилатометров

Определения средней степени полимеризации проводились из вискозиметри ских измерений. Вязкость измерялась в циклогексаноне при нескольких концент циях и экстраполяцией, графически или по уравнению [3]

$$[\eta] = \left(\frac{\eta_{уд}}{c}\right)_{c \to 0} = \frac{\eta_{уд} c}{1 + 0{,}32\,\eta_{уд}},$$ определялась величина $[\eta]$.

Средняя длина молекулярной цепи $\overline{P}$ вычислялась по уравнению: $[\eta] = K\overline{P}$ Константы в этом уравнении были определены по экспериментальным данным Фурн и Тисс [4], сопоставлявших молекулярные веса фракционированных полимеров хл ристого винила, найденные осмотическим методом, с величинами характеристическо вязкости. Для вычисления средней арифметической длины молекулярной цепи пр определении константы $K$ учитывалась функция распределения полимеров по длин цепи [5]. Полученные таким путем значения $\overline{P}$ приведены в таблицах.

При вычислении по уравнению $[\eta] = K_m M$ (величина $K_m$ для полихлорвинил была найдена [6] равной $7 \cdot 10^{-5}$) получаются несколько большие значения средне длины цепи.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ

### Скорость полимеризации в растворе дихлорэтана

Влияние концентрации мономера исследовалось при 40, 50 и 70° С Результаты опытов при различных концентрациях мономера приведень в табл. 1 и на рис. 2 (для температуры полимеризации 50° С). Содер жание хлористого винила изменялось от 0,4 до 4 молей в литре (от 2 д 25 г в 100 мл раствора).

Как видно из рис. 3, суммарный порядок реакции относительно кон центрации хлористого винила, определяемый по начальным скоростям близок к полуторному.

Как будет показано далее, такая же зависимость скорости реакци от концентрации мономера сохраняется до глубоких степеней превращения.

лияние концентрации инициатора. При температурах меризации 40, 50 и 70° С и концентрации мономера 5 г/100 мл, ско-

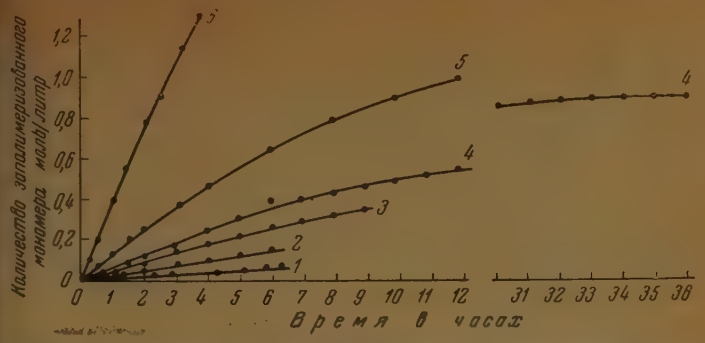



Рис. 2. Полимеризация в растворе дихлорэтана при различных концентрациях хлористого винила ($m_0$). Температура 50° С. Концентрация перекиси бензоила 1 г / 100 мл раствора. *1* — $m_0$=2,09 г/100 мл; *2* — $m_0$=3,59 г/100 мл; *3* — $m_0$ = 5,4 г / 100 мл; *4* — $m_0$ = 6,61 г / 100 мл; *5* — — $m_0$ = 10,40 г / 100 мл; *6* — $m_0$ = 24,8 г / 100 мл

ь реакции пропорциональна квадратному корню из концентрации киси бензоила (рис. 4 и табл. 2).

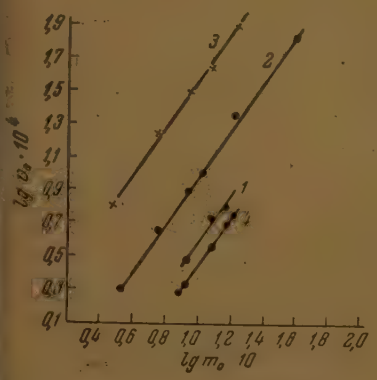



Рис. 3. Зависимость начальной скорости от концентрации мономера. *1* — полимеризация в растворе дихлорэтана, концентрация перекиси бензоила ($c_0$) — 1 г / 100 мл; $t$ = 40° С; *2* — то же, $t$ = 50° С, *3* — то же, $t$ = 70° С; *4* — полимеризация в растворе бензола, $c_0$ = 2,7 г / 100 мл, $t$ = 50° С

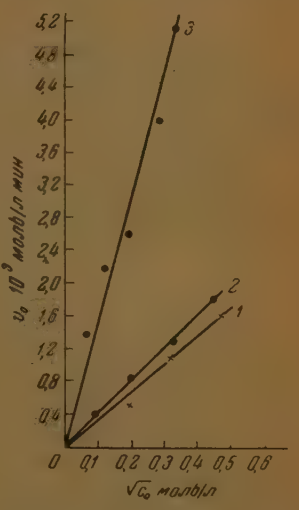



Рис. 4. Зависимость начальной скорости полимеризации в растворах дихлорэтана от концентрации перекиси бензоила *1* — 40° С; *2* — 50° С; *3* — 70° С

В конце реакции в растворе остается 80—90% нераспавшейся пере- и бензоила. Распад перекиси бензоила в растворах бензола [7] и лорэтана при отсутствии мономера приблизительно выражается урав-

Таблица 1

**Влияние концентрации хлористого винила и температуры на начальную скорость полимеризации ($v_0$) и среднюю длину молекулярной цепи ($\overline{P}$).**

Опыты в дихлорэтане. Концентрация перекиси бензоила 1 г/100 мл

| Температура °С | Концентрация мономера $m_0$ | | $v_0 \cdot 10^4$ $\frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{мин.}}$ | % полимеризации | $\overline{P}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | моль/л | г/100 мл | | | |
| 40 | 0,86 | 5,4 | 3,1 | 14,4 | 110 |
| 40 | 0,90 | 5,6 | 2,7 | 10,9 | 125 |
| 40 | 1,21 | 7,6 | 5,4 | 21,1 | 165 |
| 40 | 1,51 | 9,4 | 6,2 | 20,3 | 175 |
| 50 | 0,35 | 2,2 | 2,2 | 17,0 | 50 |
| 50 | 0,57 | 3,6 | 4,6 | 22,8 | 65 |
| 50 | 0,86 | 5,4 | 8,0 | 37,9 | 105 |
| 50 | 0,99 | 6,2 | 9,2 | 19,0 | 120 |
| 50 | 1,10 | 6,6 | 10 | 84,4 | 130 |
| 50 | 1,66 | 10,4 | 23 | 60,5 | 150 |
| 50 | 3,97 | 24,8 | 62 | 32,3 | 230 |
| 70 | 0,31 | 1,9 | 7 | 17,6 | 35 |
| 70 | 0,61 | 3,8 | 18 | 50,0 | 55 |
| 70 | 0,90 | 5,6 | 30 | 53,8 | 65 |
| 70 | 1,27 | 8,0 | 43 | 60,5 | 75 |
| 70 | 1,55 | 9,7 | 47 | 72,4 | 120 |
| 70 | 1,80 | 11,2 | 80 | 49,1 | 110 |

Таблица 2

**Влияние концентрации перекиси бензоила на начальную скорость полимеризации ($v_0$) и среднюю длину молекулярной цепи ($\overline{P}$).**

Опыты в дихлорэтане. Концентрация хлористого винила 10 г/100 мл (40° С) и 5 г/100 мл (50 и 70° С)

| Концентрация перекиси бензоила $c$ | | $v_0 \cdot 10^4$ $\frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{мин}}$ | % полимеризации | $\overline{P}$ |
|---|---|---|---|---|
| моль/л | г/100 мл | | | |
| | | 40° С | | |
| 0,040 | 0,97 | 6 | 20,3 | 175 |
| 0,100 | 2,42 | 12 | 17,8 | 195 |
| 0,218 | 5,25 | 18 | 27,5 | 175 |
| | | 50° С | | |
| 0,010 | 0,24 | 3,2 | 20,8 | 115 |
| 0,038 | 0,92 | 8,0 | 37,9 | 105 |
| 0,105 | 2,54 | 12 | 51,0 | 90 |
| 0,203 | 4,90 | 18 | 47,0 | 80 |
| | | 70° С | | |
| 0,0045 | 0,11 | 14,2 | 36,2 | 90 |
| 0,011 | 0,27 | 22 | 38,0 | 60 |
| 0,039 | 0,95 | 30 | 53,8 | 65 |
| 0,086 | 2,08 | 40 | 54,5 | 60 |
| 0,116 | 2,81 | 48 | 41,5 | 60 |

нением первого порядка. Константы скорости этой реакции в растворе дихлорэтана несколько больше, чем в растворах бензола.

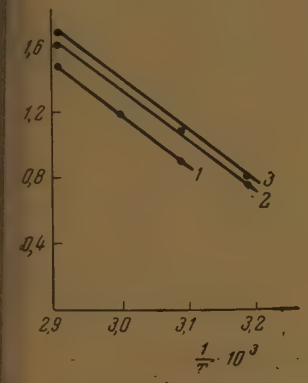
Энергия активации реакции разложения перекиси бензоила в растворах дихлорэтана и бензола составляет около 28 ккал/моль, т. е. близк

личине энергии активации, найденной С. Н. Каменской и С. С. Медвым [7] для распада перекиси бензоила в растворе бензола.

Зависимость от температуры исследовалась в интервале -70° С при концентрациях хлористого винила 5; 7,5 и 10 г в 100 мл твора. Суммарная энергия активации, вычисленная по уравнению ениуса (рис. 5), в среднем составляет величину около 15 ккал/моль.

Влияние поверхности. Для увеличения поверхности реакционо сосуда ампула дилатометра наполнялась стеклянными трубками. азано, что при увеличении поверхности в пять раз скорость полизации не изменяется.

Влияние полимера. Определялась скорость полимеризации в творе дихлорэтана, содержащем 1% полимера (в условиях когда авленный и образующийся полимер остаются в растворе). Изменения рости полимеризации, по сравнению с опытами без добавления полиа, в этих условиях не обнаружено.




с. 5. Температурная зависиь скорости полимеризации в твторах дихлорэтана при разчных концентрациях мономера. $-m_0 = 5$ г / 100 мл; $2 = m_0 = 7{,}5$ 100 мл; $3 - m_0 = 10$ г / 100 мл

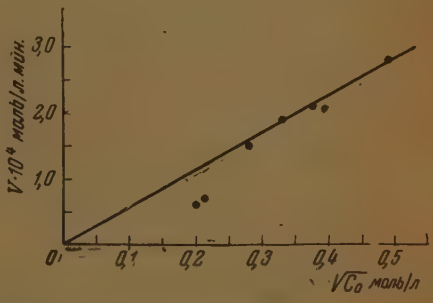



Рис. 6. Зависимость начальной скорости полимеризации в растворах бензола от концентрации перекиси бензоила при 50° С

## Скорость полимеризации в растворе бензола

Результаты опытов, устанавливающих влияние концентрации монора и инициатора на скорость реакции и среднюю степень полимеризаи, приведены в табл. 3 и 4. Суммарный порядок реакции относительно нцентрации мономера (при содержании перекиси бензоила в растворе 5 г/100 мл), так же как и при полимеризации в растворе дихлорэтана, изок к полуторному (рис. 3). Начальные скорости полимеризации прорциональны квадратному корню из концентрации перекиси бензоила интервале концентраций инициатора от 2 до 5,8 г/100 мл (рис. 6) ри малых концентрациях перекиси бензоила (до 1,5%) эта зависимость. выполняется.

Энергия активации при полимеризации в растворе бензола составляет личину около 21 кк/моль. Скорость полимеризации в бензольных раствох значительно меньше, чем в растворах дихлорэтана.

## Средняя степень полимеризации

Изменение средней длины молекулярной цепи в зависимости от услоий полимеризации представлено в табл. 1—4. Средняя степень полиме-

Таблица 3

**Влияние концентрации хлористого винила и температуры на начальную скорость полимеризации ($v_0$) и среднюю длину молекулярной цепи ($\bar{P}$).**

Опыты в бензоле. Концентрация перекиси бензоила 2,6 г/100 мл

| Концентрация мономера $m_0$ | | $v \cdot 10^4$ | % полимеризации | $\bar{P}$ |
|---|---|---|---|---|
| моль/л | г/100 мл | моль/л·мин | | |
| | | 50° С | | |
| 0,804 | 5,0 | 2,0 | 11,5 | 90 |
| 1,23 | 7,7 | 3,8 | 18,3 | 75 |
| 1,52 | 9,5 | 5,1 | 23,0 | 105 |
| 1,61 | 10,1 | 5,5 | 20,0 | 115 |
| | | 60° С | | |
| 1,50 | 9,4 | 15,0 | 14,5 | 82 |
| 1,59 | 9,95 | 13,0 | 18,4 | 80 |
| 1,65 | 10,25 | 15,0 | 17,5 | 80 |
| | | 70° С | | |
| 1,48 | 9,25 | 30,0 | 17,2 | 65 |
| 1,62 | 10,15 | 38,0 | 19,4 | 80 |

Таблица 4

**Влияние концентрации перекиси бензоила на начальную скорость полимеризации ($c_0$) и среднюю длину молекулярной цепи ($\bar{P}$)**

Опыты в бензоле при 50° С. Концентрация хлористого винила 5 г/100 мл

| Концентрация перекиси бензоила $c_0$ | | $v_0 \cdot 10^4$ | % полимеризации | $\bar{P}$ |
|---|---|---|---|---|
| моль/л | г/100 мл | моль/л·мин | | |
| 0,0395 | 0,96 | 0,62 | 6 | 80 |
| 0,043 | 1,04 | 0,70 | 7 | 85 |
| 0,076 | 1,83 | 1,50 | 11,2 | 82 |
| 0,110 | 2,67 | 2,0 | 11,5 | 90 |
| 0,149 | 3,60 | 2,1 | 8,9 | 70 |
| 0,156 | 3,77 | 2,0 | 13,9 | 80 |
| 0,238 | 5,77 | 2,8 | 18,2 | 55 |

ризации возрастает с увеличением концентрации хлористого винила и с понижением температуры реакции. Увеличение концентрации перекиси бензоила приводит к небольшому уменьшению средней степени полимеризации.

Средняя степень полимеризации изменяется в процессе реакции вследствие уменьшения концентрации мономера. Влияние изменения концентрации инициатора в данном опыте можно не учитывать, так как содержание перекиси бензоила в растворе в процессе полимеризации уменьшается незначительно: в конце реакции остается 80—90% нераспавшейся перекиси. Средняя степень полимеризации по составу и по

пени ($\bar{P}$) связана с начальной величиной степени полимеризации ($\bar{P}'$) ношением:

$$\bar{P} = \frac{\sum_{0}^{\Delta m} \bar{P}' \Delta m}{\sum_{0}^{\Delta m} \Delta m}, \qquad (1)$$

$\Delta m$ — количество заполимеризованного мономера. Средняя степень имеризации при отсутствии реакций передачи цепи равна отношению рости роста к скорости обрыва цепи:

$$P = \frac{v_{\text{рост}}}{v_{\text{обрыва}}}.$$

В случае обрыва цепей с участием двух полимерных радикалов ($n$): $_{\text{р.}} = k_{\text{обр.}} n^2$. Принимая во внимание, что общая скорость полимериза- в случае образования длинных цепей равна скорости их роста $= v_{\text{роста}} = k_{\text{р}} mn$) и что $v = km^{3/2}$ (рис. 3), находим

$$\bar{P}' = \frac{1}{k} \frac{k^2_{\text{рост}}}{k_{\text{обр}}} m^{1/2}$$

— концентрация мономера).

Вводя это значение $\bar{P}'$ в уравнение (1) после интегрирования (учиты- , что при начальной концентрации мономера $m_0$ средняя длина цепи на $\bar{P}_0$), получаем

$$\frac{\bar{P}_0}{\bar{P}} = \frac{\frac{3}{2} \frac{\Delta m}{m_0}}{1 - \left(1 - \frac{\Delta m}{m_0}\right)^{3/2}} \qquad (2)$$

$m_0$ — начальная концентрация мономера.

При наличии реакций передачи цепи средняя длина молекулярной пи уменьшается с уменьшением концентрации мономера в меньшей пени, чем по уравнению (2). Вычисления констант реакций передачи пи производились по значениям $\bar{P}_0$, найденным по уравнению (2) из личин $\bar{P}$, приведенных в таблицах.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Зависимость общей скорости полимеризации от квадратного корня из нцентрации инициатора показывает, что реакция обрыва полимерных дикалов представляет собой бимолекулярный процесс (рекомбинацию и диспропорционирование). В этом случае стационарная концентрация олимерных радикалов определяется равенством:

$$v_{\text{ин}} = k_{\text{обр}} n^2 \qquad (3)$$

$_{\text{ин}}$ — скорость реакции инициирования, $k_{\text{обр}}$ — константа скорости реак- ии обрыва, $n$ — концентрация полимерных радикалов).

Так как общая скорость полимеризации в случае образования длин- ых цепей выражается соотношением $v = k_{\text{р}} nm$ ($k_{\text{р}}$ — константа скорости еакции роста, $m$ — концентрация мономера), то, используя уравнение (3), аходим

$$v = \frac{k_{\text{р}}}{k^{1/2}_{\text{обр}}} v^{1/2}_{\text{ин}} m.$$

При рассмотрении реакции инициирования необходимо учесть следующие экспериментальные результаты:

1. Скорость полимеризации пропорциональна концентрации хлористого винила в степени 1,5 и квадратному корню из концентрации перекиси бензоила.

2. Скорость полимеризации зависит от природы применяемого растворителя.

Влияние растворителя на общую скорость полимеризации несомненно связано с его участием в реакции инициирования. Можно было бы предположить, что инициирование полимеризации происходит при взаимодействии с мономером тех радикалов, которые образуются вследствие реакции перекиси с растворителем. Однако образование двух свободных радикалов в жидкости ведет к их рекомбинации, и только небольшая часть этих радикалов участвует в реакции инициирования. Поэтому нет смысла рассматривать реакцию образования свободных радикалов при взаимодействии перекиси и растворителя как самостоятельную кинетическую стадию. Более последовательным является предположение о том, что реакция инициирования происходит в результате тримолекулярной реакции между молекулой перекиси, молекулой растворителя и молекулой мономера. Кроме того, количественная обработка схемы элементарных реакций, в которой рассматривается образование радикалов в результате бимолекулярной реакции перекиси с растворителем, и затем взаимодействие радикалов с мономером не приводит к найденной на опыте зависимости скорости полимеризации от концентрации мономера и инициатора. Таким образом

$$v_{\text{ин}} = k_{\text{ин}} csm$$

($c$ — концентрация перекиси, $s$ — концентрация растворителя), тогда

$$v = -\frac{dm}{dt} = \frac{k_{\text{р}} k_{\text{ин}}^{1/2}}{k_{\text{обр}}^{1/2}} s^{1/2} c^{1/2} m^{3/2}. \quad (4)$$

После интегрирования (в пределах от $m_0$ до $m$ и от 0 до $t$) получаем

$$\frac{1}{m^{1/2}} - \frac{1}{m^{1/2}} = \frac{k_{\text{р}} \cdot k_{\text{ин}}^{1/2}}{2k_{\text{обр}}^{1/2}} s^{1/2} c^{1/2} t = \frac{1}{2} k s^{1/2} c^{1/2} t. \quad (5)$$

---

* Принято, что концентрация перекиси бензоила $c$ во время опыта остается постоянной, т. е. небольшие изменения концентрации перекиси в процессе реакции практически не влияют на скорость полимеризации. Действительно, если учесть в равенстве (4) скорость распада перекиси бензоила, которая удовлетворительно выражается уравнением первого порядка ($c = c_0 e^{-kt'}$), получим

$$-\frac{dm}{dt} = k m^{3/2} s^{1/2} c^{1/2} e^{-1/2 k' t}. \quad (6)$$

Здесь $k = \frac{k_{\text{р}} k_{\text{ин}}^{1/2}}{k_{\text{обр}}^{1/2}}$ и $k'$ — константа скорости распада перекиси.

Интегрирование уравнения (6) дает

$$\frac{1}{m^{1/2}} - \frac{1}{m_0^{1/2}} = \frac{k}{k'} s^{1/2} c_0^{1/2} (1 - e^{-1/2 k' t}).$$

Если разложить $e^{-1/2 k' t}$ в ряд и воспользоваться первыми двумя членами ряда (так как $k'$ весьма мало), находим

$$\frac{1}{m^{1/2}} - \frac{1}{m_0^{1/2}} = \frac{1}{2} k c_0^{1/2} s^{1/2} t,$$

т. е. скорость полимеризации практически не зависит от изменения концентрации перекиси в процессе реакции.

Установлено, что уравнение (5) выполняется удовлетворительно, т. е. ченные зависимости скорости реакции в растворе дихлорэтана и ола от концентрации мономера и инициатора справедливы не только чальных стадиях реакции, но наблюдаются в течение всего полизационного процесса.

Зависимость величин $1/m^{1/2}$ от времени выражается прямыми (типичграфик приведен на рис. 7), отсекающими на оси ординат величи-$1/m_0^{1/2}$. Из наклона этих прямых определены величины $kc^{1/2}s^{1/2}$ и вы-

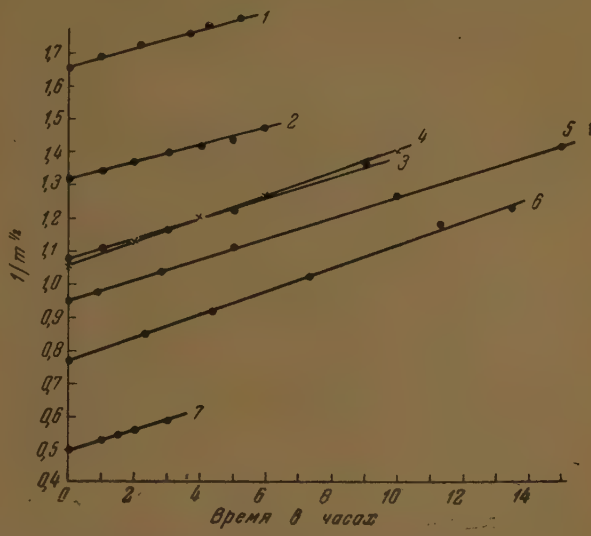



Рис. 7. Полимеризация в растворах дихлорэтана (50° С (при различных концентрациях мономера ($m_0$) 1 — $m_0$ = 2,19 г / 100 мл; 2 — $m_0$ = 3,59 г / 100 мл; 3 — $m_0$ = 5,4 г/100 мл; 4 — $m_0$ = 5,6 г/100 мл; 5 — $m_0$ = 6,6 г/100 мл; 6 — $m_0$=10, 4 г/100 мл; 7 — $m_0$ = 24,8 г / 100 мл

Таблица 5

**Константа скорости полимеризации в растворе дихлорэтана при различных концентрациях мономера, $m_0$ (в единицах моль, литр, минута).**

Концентрация перекиси бензоила 1 г/100 мл

| 40° | | 50° | | 70° | |
|---|---|---|---|---|---|
| $m_0$ моль/л | $k \cdot 10^3$ | $m_0$ моль/л | $k \cdot 10^3$ | $m_0$ моль/л | $k \cdot 10^3$ |
| 0,86 | 0,49 | 0,350 | 1,38 | 0,312 | 5,87 |
| 1,21 | 0,54 | 0,574 | 1,28 | 0,610 | 5,50 |
| 1,51 | 0,55 | 0,864 | 1,58 | 0,900 | 5,12 |
| | | 0,896 | 1,74 | | |
| | | 1,104 | 1,55 | 1,27 | 5,76 |
| | | 1,664 | 1,79 | 1,55 | 5,50 |
| | | 3,97 | 1,76 | | |
| $k = 0{,}53 \cdot 10^{-3}$ | | $k = 1{,}58 \cdot 10^{-3}$ | | $k = 5{,}45 \cdot 10^{-3}$ | |

числены константы скорости. Из табл. 5—8 видно, что при изменен концентрации хлористого винила и инициатора в растворах дихлорэта (для температур 40, 50 и 70°) и бензола наблюдается удовлетворитель постоянство константы скорости реакции. Расчет для полимеризации растворе бензола производился в той области концентраций инициато в которой удовлетворительно выполняется зависимость начальной с рости реакции от квадратного корня из концентрации перекиси бензоил При вычислении констант концентрации мономера, перекиси и раствор теля выражены в молях на литр и время в минутах.

Удельная скорость полимеризации в растворе дихлорэтана больш чем в растворе бензола.

Таблица 6

**Константа скорости полимеризации в растворе дихлорэтана при различных концентрациях перекиси бензоила, $c_0$ (в единицах моль, литр, минута)**

Концентрация хлористого винила 10 г/100 мл (40°) и 5 г/100 мл (50 и 70°)

| 40° | | 50° | | 70° | |
|---|---|---|---|---|---|
| $m_0$ моль/л | $k \cdot 10^3$ | $m_0$ моль/л | $k \cdot 10^3$ | $m_0$ моль/л | $k \cdot 10^3$ |
| 0,04 | 0,544 | 0,010 | 1,36 | 0,0045 | 6,36 |
| 0,10 | 0,553 | 0,038 | 1,48 | 0,011 | 5,26 |
| 0,22 | 0,540 | 0,105 | 1,50 | 0,039 | 5,10 |
| | | 0,203 | 1,83 | 0,086 | 5,34 |
| | | | | 0,116 | 5,86 |
| $k = 0{,}55 \cdot 10^{-3}$ | | $k = 1{,}54 \cdot 10^{-3}$ | | $k = 5{,}58 \cdot 10^{-3}$ | |

Таблица 7

**Константа скорости полимеризации в растворе бензола при различных концентрациях мономера, $m_0$ (в единицах моль, литр, минута)**

Концентрация перекиси бензоила 2,6 г/100 мл.

| 50° | | 60° | | 70° | |
|---|---|---|---|---|---|
| $m_0$ моль/л | $k \cdot 10^3$ | $m_0$ моль/л | $k \cdot 10^3$ | $m_0$ моль/л | $k \cdot 10^3$ |
| 0,633 | 0,22 | 1,50 | 0,83 | 1,48 | 1,66 |
| 0,804 | 0,24 | 1,59 | 0,81 | 1,62 | 1,86 |
| 1,23 | 0,23 | 1,65 | 0,83 | | |
| 1,52 | 0,25 | | | | |
| 1,61 | 0,25 | | | | |
| $\bar{k} = 0{,}24 \cdot 10^3$ | | $\bar{k} = 0{,}82 \cdot 10^{-3}$ | | $\bar{k} = 1{,}70 \cdot 10^{-3}$ | |

По константам скорости реакции найдены суммарные энергии активации для полимеризации в растворах дихлорэтана и бензола, средние значения которых удовлетворительно совпадают с величинами энергии активации, вычисленными по начальным скоростям (рис. 5).

Реакции передачи цепи. Как было показано С. С. Медведевым и сотрудниками [7,8], при полимеризации могут происходить реакции

дачи цепи, состоящие в том, что дезактивация данного полимерного кала сопровождается возникновением нового радикала, продолжаю- реакционную цепь. Эти реакции осуществляются путем отнятия галоида или водорода от молекулы растворителя, мономера, поли- или добавок, содержащихся в системе, и присоединения этого атома стущей полимерной цепи, что приводит к ее стабилизации.

опрос о наличии реакций передачи цепи может быть выяснен из отрения зависимости средней длины молекулярной цепи от условий меризации (концентрации мономера и инициатора). Средняя степень меризации в случае рекомбинационного обрыва цепей и при наличии ции передачи определяется соотношением [5]:

$$P = \frac{k_p n m}{k_{обр} n^2 + k_п n x}, \tag{7}$$

$k_п$ — константа скорости реакции передачи цепи и $x$ — концентрация ства, передающего реакционные цепи.

Таблица 8

**Константа скорости * полимеризации в растворе бензола при различных концентрациях окиси бензоила $c_0$ (в единицах моль, литр, минута).**

**Концентрация хлористого винила 7/100 мл. Температура 50° С**

| $c_0$, моль/л | $k \cdot 10^3$ |
|---|---|
| 0,076 | 0,22 |
| 0,110 | 0,24 |
| 0,149 | 0,24 |
| 0,156 | 0,21 |
| 0,238 | 0,23 |

$\bar{k} = 0{,}23 \cdot 10^{-3}$

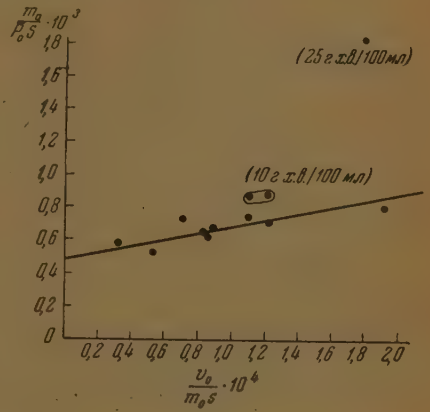



Рис. 8. Полимеризация в растворе дихлорэтана при 50° С. Передача через растворитель

ак в случае передачи цепи через молекулы растворителя (принимая нимание, что $v = k_p n m$) находим

$$P \frac{m}{Ps} = \frac{k_{обр}}{k_p^2} \frac{v}{ms} + \frac{k_{п.р}}{k_p} \tag{8}$$

, — константа скорости реакции передачи цепи через молекулы раст- теля, $s$ — концентрация растворителя).

сли реакция передачи цепи происходит через молекулы мономера, праведливо соотношение:

$$\frac{1}{P} = \frac{k_{обр}}{k_p^2} \frac{v}{m^2} + \frac{k_{п.м}}{k_p} \tag{9}$$

— константа скорости реакции передачи через молекулы мономера).

* Константа вычислена в области концентраций, в которой выполняется завиь скорости полимеризации от квадратного корня из концентрации инициатора.

Как видно из рис. 8 и 9, прямые, выражающие зависимость $\frac{m}{Ps}$ о и $\frac{1}{P}$ от $\frac{v}{m^2}$, не проходят рез начало координат, при полимеризации хл стого винила в растворах ют место реакции пере цепи через молекулы рас рителя и мономера. В случае применимо уравне

$$P=\frac{k_p mn}{k_{об}n^2+k_{п.р}ns+k_{п.м}mn}.$$

При построении граф по уравнению (8) (рис. точки, отвечающие боль концентрациям мономера, чительно отклоняются от мой, так как в этом слу заметно сказывается умо шение длины молекулярной цепи в результате реакции передачи через молекулы мономера. При построении графиков по уравнению (рис. 9) на прямую не укладываются точки, отвечающие малым центрациям мономера (т. е. большим концентрациям растворителя). следует из уравнения (10).

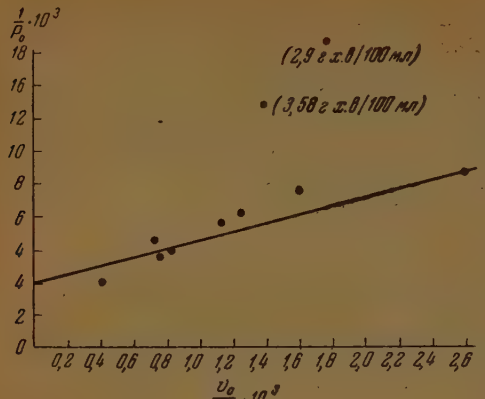



Рис. 9. Полимеризация в растворе дихлорэтана при 50° С. Передача через мономер

Полученные значения $k_{п.р}/k_{рост}$ и $k_{п.м}/k_{рост}$ приведены в табл. 9.

Константы скорости реакции передачи цепи через молекулы рас рителей примерно в 10 раз меньше констант скорости реакции пере цепи через молекулы мономера.

Отношение констант скоростей реакций передачи и роста увеличивается с повышением температуры. Найденные из темпе турной зависимости этих констант величины $E_{пр}-E_{рост}\sim 1$ ккал/мо $E_{п.м}-E_{рост}=4{,}5$ ккал/моль (при полимеризации в растворах дихл этана).

Увеличению отношения констант $k_р/k^{1/2}_{об}$ с температурой соответств разность энергий активации $E_р-\frac{1}{2}E_{об}$ около 5 ккал/моль.

Таблица 9*

| Растворитель | $t°$, С | $\frac{k_0}{k^{1/2}_{обр}}$ | $\frac{k_{п.р.}}{k_р}\cdot 10^3$ | $\frac{k_{п.м.}}{к_р}\cdot 10^3$ |
|---|---|---|---|---|
| Дихлорэтан | 40 | 0,53 | 0,48 | 3,2 |
| » | 50 | 0,68 | 0,50 | 4,0 |
| » | 70 | 1,0 | 0,54 | 5,5 |
| Бензол . . | 50 | | 0,40 | 3,1 |

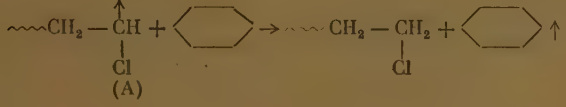
* Константы вычислены в единицах: моль, литр, минута.

Наблюдавшееся при полимеризации в растворе бензола понижен скорости реакции не сопровождается заметным увеличением сред длины молекулярной цепи (по сравнению со скоростью реакции в дихл этане). Этот результат не согласуется с предположением о том,

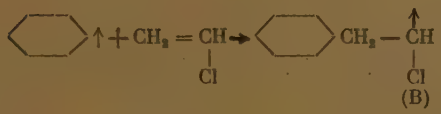
ьшение общей скорости полимеризации связано только с уменьше- скорости реакции инициирования. В этом случае понижение общей ости реакции ($v$) должно вызывать увеличение средней степени меризации вследствие уменьшения концентрации полимерных ради- в ($n$), так как

$$P = \frac{v_{\text{рост}}}{v_{\text{обр}}} = \frac{k_{\text{р}} m n}{k_{\text{обр}} n^2} = \frac{k_{\text{р}} m^2}{k_{\text{обр}} v}. \qquad (11)$$

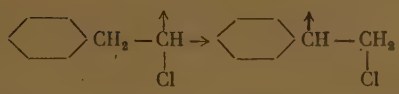
Можно предположить, что при полимеризации в растворе бензола ьшение скорости полимеризации обусловлено не только уменьшением ости инициирования, но также изомеризацией активных радикалов активные. В растворе бензола возможны следующие реакции:




(I)




(II)




(III)

Представления об ингибирующем действии бензола при полимериза- малоактивных мономеров (по приведенной схеме) были развиты С. Багдасарьяном [9]. Радикал, образующийся в результате реакции , мало активен (по сравнению с радикалами (А) или (В)) и, вероятно, реагирует с малоактивным мономером (хлористым винилом).

Эти представления согласуются с тем фактом, что в растворах бен- при малых концентрациях инициатора не выполняется зависимость ости полимеризации от квадратного корня из концентрации перекиси зоила.

Таким образом, при полимеризации в растворе бензола возможны енения средней длины молекулярной цепи ($P$) в двух противополож- направлениях:

1. Уменьшение скорости инициирования (по сравнению со скоростью реакции в растворе в дихлорэтана) вызывает понижение стационар- концентрации полимерных радикалов и увеличение $P$ (по уравн. 11).
2. С другой стороны, действие бензола как ингибитора (образование оактивных радикалов (III)], приводит к уменьшению средней дли- цепи.

Необходимо отметить, что при полимеризации хлористого винила в творах дихлорэтана и бензола средняя длина молекулярной цепи мало еняется в зависимости от условий полимеризации и в значительной лени определяется реакциями передачи цепи.

## ВЫВОДЫ

1. Исследована кинетика полимеризации хлористого винила в раство- дихлорэтана и бензола под влиянием перекиси бензоила.

2. В растворах дихлорэтана полимеризация при 40—70°С прот по полуторному порядку относительно концентрации мономера. Ско реакции пропорциональна квадратному корню из концентрации перо бензоила. Суммарная энергия активации составляет величину о 15 ккал/моль. $E_{рост} - \frac{1}{2} E_{обр} = 5$ ккал/моль.

3. Полимеризация в растворе бензола также протекает по полу ному порядку относительно концентрации мономера. Скорость реа пропорциональна квадратному корню из концентрации перекиси бенз при ее концентрациях от 2 до 5%, но при малых концентрациях п киси не подчиняется этой зависимости. Общая скорость полимериз в растворах бензола значительно меньше скорости полимеризац растворах дихлорэтана. Суммарная энергия активации составляет в чину около 21 ккал/моль.

4. При полимеризации в растворах дихлорэтана и бензола им место реакции передачи цепи через молекулы мономера и растворит При 50°С константа скорости реакции передачи цепи через мономер ($k_п$ десять раз больше константы скорости реакции передачи через рас ритель ($k_{п.р}$). Энергии активации реакций передачи цепи в раств дихлорэтана: $E_{п.м} - E_{рост} = 4{,}5$ ккал/моль и $E_{п.р} - E_{рост} \sim 1$ ккал/м

Москва

Поступила
5. VI. 1950

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Плотников, Zs. wiss. Phot., 21, 117, 1922; И. И. Остромысленск Журн. Русск. физ.-хим. о-ва, 48, 1132, 1916. П. И. Павлович, Журн. пр химии, 10, 1072, 1937; 14, 551, 1941; Промышл. орг. химии, 7, 662, 1 И. П. Лосев, там же, 7, 654, 1940. А. Н. Левин, Хим. пром., № 6, 7, 1 А. Н. Левин и Т. Л. Фабрикант, там же, № 7, 16, 1947. H. E. Fie David, H. Zollinger, Helv. Chim. Acta, 28, 455, 1197, 1945.
2. С. С. Медведев, Е. М. Чиликина, В. С. Клименков, Журн. химии, 13, 1191, 1939.
3. M. L. Huggins, Ind. Eng. Chem., 35, 980, 1943.
4. M. Fourdier, X. Thisse, C. R., 222, 1437, 1946.
5. Х. С. Багдасарьян, Усп. химии, 17, 316, 1948.
6. D. J. Mead, R. M. Fuoss, Journ. Amer. Chem. Soc., 64, 277, 1942.
7. С. Н. Каменская, С. С. Медведев, Журн. физ. хим., 14, 922, 1940.
8. С. С. Медведев, О. М. Корицкая, Е. Н. Алексеева, Журн. ф химии, 17, 391, 1943.
9. Х. С. Багдасарьян, Журн. физ. хим., 23, 1375, 1949.

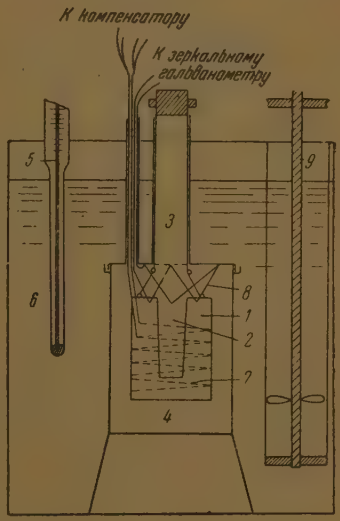
# ТЕПЛОЕМКОСТИ НЕКОТОРЫХ ПЕРЕКИСЕЙ И ГИДРАТОВ ОКИСЕЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

*А. В. Веденеев и С. М. Скуратов*

литературе отсутствуют до сих пор данные по теплоемкостям перекиеталлов. В связи с ведущимися в нашей лаборатории исследованиями ікла необходимость в измерении теплоемкостей этого класса веществ. тно с этим были измерены и теплоемкости гидроксидов калия и нат. Чувствительность всех этих веществ к атмосферному воздуху повала специальных мер предосторожности при работе с ними.

## Экспериментальная часть

ы определяли среднюю удельную теплоемкость в интервале 19—100°С, льзуя массивный адиабатический калориметр, сконструированный 1. Скуратовым в термической лаборатории МГУ. Этот калориметр унок), представляющий собой литой цилиндр из электролитической




*1* — медный блок, *2* — конусообразное отверстие для приема ампулы, *3* — трубка для подвеса блока, *4*—латунный кожух, *5*—термометр Бекмана, *6* — водяная оболочка, *7*—манганиновый нагреватель, *8* — термопары медь-константан, *9* — пропеллерная мешалка

(вес 973 г), имеет внутри выточенное конусообразное отверстие для приампулы. Медный блок подвешивался внутри латунного кожуха, который крышку с латунной трубкой, служащей для ввода ампулы с веществ. Внутри латунной трубки находится вторая, свободно передвигаемая бка, к нижнему концу которой при помощи трех ниток подвешивался

* Теплоемкость гидрата окиси натрия измерялась Блюмке [1] В. Р. Терашкевиі А. И. Вишневским [2], Ротом [3]. Эти авторы пришли к противоречивым резульі, повидимому из-за несоблюдения мер предосторожности против атмосферной и и $CO_2$, а также недостаточной сушки NaOH.

медный блок. Такая система подвеса давала возможность опускать к риметр до начала измерений на дно кожуха (для быстрого выравнива температуры) и поднимать его внутри кожуха во время измерений. Ла ный кожух герметически закрывался и помещался в водяную оболо емкостью 7 л. Оболочка была снабжена пропеллерной мешалкой, вращ шейся со скоростью 1500 об/мин. Путем приливания через специал краны горячей и холодной воды можно было создавать и поддержи в оболочке желаемую температуру с точностью до 0,001—0,002° по те метру Бекмана. Для измерения разности температур блока и оболо служили три последовательно соединенных термопары медь-констан спаи которых были укреплены бакелитом на внешней поверхности к риметра и крышке кожуха. Электродвижущая сила термобатареи изм лась зеркальным гальванометром, чувствительность которого позво измерять э.д.с. с точностью до $1 \cdot 10^{-7}$ V, что соответствовало разн температур калориметр — оболочка в 0,001°.

Температура оболочки измерялась термометром Бекмана, сверен с калориметрическим термометром Бодена, поправки которого были то известны. Отсчеты по термометру делались через зрительную труб точностью до 0,001°. Медный блок имел снаружи манганиновый нагр тель ($R \sim 10\Omega$), который служил для ввода электрической энергии. Те вое значение калориметра определялось электрическим способом при мощи компенсатора Рапса и зеркального гальванометра. Время прох дения тока учитывалось секундомером. Все применявшиеся в работе эл трические приборы и секундомер были предварительно проверены. Об ошибка измерения количества электрической энергии не превышала 0,0

Градуировка калориметра была проведена по термометру Бекмана трех интервалов температуры: 0—1°; 0—2°; 0—3°. Тепловое значение ка риметра оказалось в данных пределах независимым от температуры.

Для нагревания ампул с веществом служила вертикальная трубча печь ($R \sim 60\Omega$). Температура нагревательного пространства измерял укороченным термометром с точностью $\pm$ 0,1°.

Опыт проводился следующим образом.

После достижения равенства температур блок-оболочка (о чем судили по отсу вию э.д.с. в цепи термобатареи) в течение 20 мин. наблюдалась температура обол и температура ампулы в печи. Затем ампула бросалась в медный блок и приливал холодной и горячей воды температура оболочки поддерживалась в пределах несколь сотых градуса, равной температуре блока. Для введения поправки на несовершен адиабатических условий, показания зеркального гальванометра записывались каж 30 сек. Ввиду отклонений в ту и другую сторону суммарная поправка на неадиаба ность была, как правило, меньше 0,001° и поэтому не учитывалась при вычисле теплового эффекта опыта.

По окончании калориметрического опыта вся система выдерживалась до пол уравнивания температуры блок-оболочки. Разность температур оболочки в на и конце опыта давала искомый подъем температуры. Главный период длился 10 мин. Подъем температуры во всех опытах был не меньше 0,5° и не больше 2,0°.

Теплоемкость стеклянных ампул определялась особыми опытами. Ампулы каж раз изготовлялись из одной трубки и теплоемкость определялась на двух образ после чего бралось среднее значение. Теплоемкость выбранного сорта стекла в ин вале 19—100° С оказалась равной 0,1957 кал/град · г.

С целью проверки нашей калориметрической установки была определена сред удельная теплоемкость воды в пределах 19—100°, которая оказалась равной 1 кал/град $\pm$0,3%, что в пределах ошибок опыта совпадает с литературными данными

Для определения теплоемкостей гидроксидов калия и натрия применялись п параты Кальбаум «чистый для анализа» в виде палочек. После удаления наруж слоя, содержащего карбонаты, щелочи обезвоживались* в серебряном тигле, по щенном в стеклянный прибор, при температуре 400—420° сначала в токе сухого, о щенного азота, а затем в вакууме ($p$ = 2—3 мм рт. ст.) в течение 24—28 час.

После обезвоживания препараты KOH и NaOH показали следующ состав: KOH — 98,51%; $K_2CO_3$ — 1,48%; $H_2O$ (по разности) — 0,01 NaOH — 97,17%; $Na_2CO_3$ — 2,43%; $H_2O$ (по разности) 0,40%.

* Препараты KOH содержали до 15%, а NaOH до 6% влаги.

Измерены были теплоемкости супероксида калия $KO_2$, перекиси бария $_2$, перекиси натрия $Na_2O_2$ и супероксида натрия $NaO_2$. Последний оки- был открыт И. А. Казарновским с сотрудниками [5].

Препарат супероксида калия был приготовлен из металлического ка- окислением воздухом и кислородом [6]. Препарат $KO_2$ имел состав: — 94,09%; $K_2O_2$— 2,82%; $K_2CO_3$— 1,01%; KOH — 1,15%; $H_2O$ — % (по разности).

Препарат $NaO_2$, приготовленный в нашей лаборатории З. М. Либерма- имел состав: $NaO_2$— 89,15%; $Na_2O_2$ — 2,05%; $Na_2CO_3$— 1,08%; H — 7,07%; $H_2O$ (по разности) 0,65%. Перекиси натрия и бария име- ледующий состав: $Na_2O_2$— 93,60%; $Na_2CO_3$— 1,15%: NaOH — 5,70%: $_2$— 94,60%; $BaCO_3$— 3,72%; $Ba(OH)_2$— 1,42%; $H_2O$ (по разности)— %.

Таблица

**Средние теплоемкости в интервале 19—100°С (кал/град)**

| Вещество | Удельная теплоемкость $\bar{c}_p$ | | Уклонение от среднего значения в % | Удельная теплоемкость, пересчитанная на 100%-ные препараты, $\bar{c}_p$ (исправ.) | Средняя молекулярная теплоемкость |
|---|---|---|---|---|---|
| . . . . . | 0,2708<br>0,2707<br>0,2706<br>0,2697<br>0,2704<br>0,2704 | Среднее 0,2705± ±0,0003 | 0,1 | 0,2726 | 19,38 |
| . . . . . | 0,3154<br>0,3146<br>0,3139<br>0,3149<br>0,3156<br>0,3160 | Среднее 0,3152± ±0,0008 | 0,1 | 0,3115 | 17,13 |
| I . . . . . | 0,2998<br>0,2990<br>0,2983<br>0,2995<br>0,2999<br>0,3009 | Среднее 0,2999± ±0,0006 | 0,2 | 0,3009 | 16,88 |
| OH . . . . . | 0,3760<br>0,3778<br>0,3745<br>0,3752<br>0,3738<br>0,3745 | Среднее 0,3754± ±0,0012 | 0,3 | 0,3780 | 15,12 |
| $O_2$ . . . . . | 0,2821<br>0,2791<br>0,2820<br>0,2799<br>0,2810<br>0,2822 | Среднее 0,2811± ±0,0010 | 0,3 | 0,2752 | 21,46 |
| $_2$ . . . . . | 0,0953<br>0,0958<br>0,0962<br>0,0969<br>0,0960<br>0,0970 | Среднее 0,0962± ±0,0005 | 0,5 | 0,0944 | 16,0 |

Вещества загружались в стеклянные ампулы, которые были предвар тельно прокалены при 400° в вакууме для удаления адсорбированной л ги. Ввиду чувствительности исследованных препаратов к атмосферн воздуху все операции по подготовке, измельчению и загрузке в амп велись в специальной герметической камере, в токе сухого очищен воздуха. Ампулы после загрузки запаивались. Измерения проводил для каждого вещества на 2 ампулах по 3 измерения на каждый обра а затем бралось среднее значение. Полученные значения средних тепл костей приведены в таблице.

При внесении поправок на примеси для воды было принято значение кал/град в соответствии с данными для кристаллогидратов солей [4]. Д теплоемкостей карбонатов взято [4]:

$$\bar{c}_{p\,Na_2CO_3} = 0{,}2728 \text{ кал/град}; \quad \bar{c}_{p\,K_2CO_3} = 0{,}2162 \text{ кал/град};$$
$$\bar{c}_{p\,BaCO_3} = 0{,}1169 \text{ кал/град}.$$

Молярные теплоемкости $K_2O_2$ и $Ba(OH)_2$ из-за отсутствия литерат ных данных были приняты равными таковым для $Na_2O_2$ 21,46 кал/гр и $Ca(OH)_2$ 21, 38 кал/град.

Средние молекулярные теплоемкости от 19 до 100° С, пересчитанные 100% препараты, составляют для $KO_2$; $NaO_2$; KOH, NaOH; $Na_2O_2$, Ba соответственно: 19,38; 17,13; 16,88; 15,12; 21,46; 16,0 кал/град.

Выражаем благодарность члену-корреспонденту АН СССР И. А. Н зарновскому за ценные советы при выполнении настоящей работы.

## Выводы

При помощи массивного адиабатического калориметра измерены в инте вале 19—100°С средние теплоемкости супероксидов $KO_2$, $NaO_2$, переки натрия $Na_2O_2$, перекиси бария $BaO_2$, а также гидроксидов KOH и NaO

Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова
Лаборатория неорганической химии

Поступила
21. VI. 1950

## ЛИТЕРАТУРА

1. Blümcke, Wied. Ann., 25, 417, 1885.
2. В. Р. Терашкевич и А. И. Вишневский, Журн. общ. хим., 7, 1 2175, 1937.
3. W. A. Roth, G. Wirths, H. Berendt, Z. Elektroch., 48, 264, 194
4. Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, Hw. II, 1252—126 1923; Eg. III, 2250, 1936.
5. Изв. АН ОХН, № 2, 221, 1949.
6. A. V. Harcourt, Journ. Chem. Soc. (London), 14, 267, 1862.
С. И. Райхштейн, Диссертация, физико-химический институт им. Карпов 1939, И. А. Казарновский и С. И. Райхштейн, Журн. физ. хим 21, 245, 1947.

# ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ХЛОРА

*С. В. Горбачев и Н. П. Жук*

Подробный обзор исследований поляризации при электролизе с выделением хлора В. В. Стендером [1]. Рядом авторов разделяется теория, приписывающая поля-цию при разряде хлор-ионов накоплению на аноде кислорода, который мешает цессу образования молекул хлора из разрядившихся ионов. Анодный процесс азования хлора предполагается идущим в две фазы: $Cl^- - e \rightarrow Cl$, $2Cl \rightarrow Cl_2$, причем рость второго процесса является ограниченной; она каталитически несколько ояется платинированной платиной, но это каталитическое действие значительно ижается накоплением кислорода или промежуточных окислов. Различные модифи-и этой теории представляют попытки качественной трактовки рассматриваемого роса.

Чэнг и Вик [2] исследовали перенапряжение хлора и брома на платиновых и ири-вых анодах для выяснения характера электродного процесса и справедливости ии замедленного разряда для случая выделения галоидов. На основании получен-: экспериментальных данных по выделению и растворению этих галоидов на дви-цемся испытуемом электроде авторы полагают, что причиной перенапряжения оидов (хлора и брома) является задержка разряда ионов, но к этому, вероятно, олнительно присоединяется задержка молизации галоидов. Совпадение опытного чения коэффициента $b$ уравнения Тафеля (0,1—0,13 для хлора на платине и 0,08 иридии) с его значением, даваемым теорией замедленного разряда, содержащей извольное допущение $\alpha = 0,5$, представляется недостаточным для вынесения сдения в пользу последней теории. Особенно следует учесть несовпадение между денной и теоретической температурными зависимостями этого коэффициента. Имеет то также нарушение линейности в зависимости перенапряжения от логарифма тности тока при анодном выделении хлора на платине при высоких плотностях а и катодном растворении хлора на платине и иридии.

Сравнительная ограниченность исследований по перенапряжению ора сказалась на состоянии разработки этого вопроса. Вместе с тем явление в последнее время ряда работ по получению хлоратов и пер-оратов [3] указывает на возросший интерес к анодному процессу элек-олиза хлоридов.

Многочисленные случаи электрохимической поляризации можно эсти к трем основным типам:

1. Концентрационная поляризация — скорость электролиза опреде-ется диффузией.

2. Химическая поляризация — скорость электролиза определяется ной из стадий реакции у электрода, требующей энергии активации бычно значительно отличающейся от эффективной энергии активации ффузии).

3. Фазовая поляризация, имеющая место при образовании новой фазы— орость электролиза определяется вероятностью образования новой фазы*.

Работы С. В. Горбачева с сотрудниками [4, 5], посвященные исследо-нию влияния температуры на различные электрохимические процессы, казали возможность определения энергии активации лимитирующего оцесса, установления типа поляризации и изучения механизма электро-иза.

---

* Наличие этого особого типа электрохимической поляризации было впервые тановлено С. В. Горбачевым и Е. П. Старостенко при изучении влияния температуры процессы электрокристаллизации металлов [4].

Ввиду большой практической важности электролиза хлоридов было проведено исследование влияния температуры на скорость электрохимического выделения хлора в достаточно широких интервалах температур, плотностей тока и концентраций электролита.

## Методика работы

Исследование суммарной скорости изучаемого анодного процесса и влияния на нее температуры может быть сведено к изучению зависимости плотности тока от потенциала электрода, т. е. к измерению поляризационных кривых при различных температурах в исследуемых электролитах. Нами был принят наиболее распространенный прямой метод измерения поляризационных кривых, дающий надежные значения потенциала поляризованного электрода при различных плотностях тока. Схема измерительной установки приведена на рис. 1.

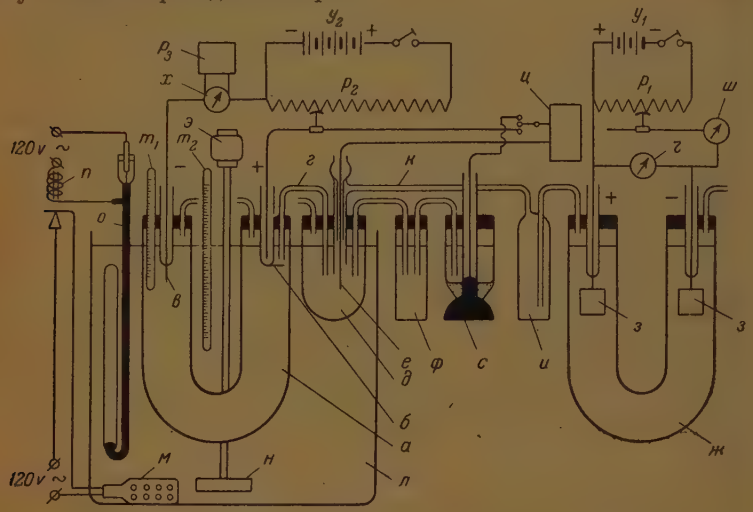



Рис. 1. Схема установки для измерения поляризационных кривых. *а* — электролизер; *б* — анод; *в* — катод; *г* — электролитический ключ; *д* — хлорный электрод; *е* — платинородиевая проволока; *ж*—электролизер; *з*—платиновые электроды; *и* —ловушка; *к* — соединительная трубка; *л* — термостат; *м*—электрическая грелка; *н* — мешалка; *о* — терморегулятор; *п* — реле, $p_1$ и $p_2$ — движковые реостаты, $p_3$ — шунт гальванометра; *с* — насыщенный каломельный электрод; $m_1$ и $m_2$ — термометры; $y_1$ и $y_2$ — аккумуляторные батареи; *ф* — промежуточный сосуд; *х* — гальванометр; *ц* — потенциометр; *ч* — вольтметр; *ш* — амперметр; *э* — электромоторчик

Опыты проводились в U-образной стеклянной трубке *а*, диаметром 30 мм, с объемом электролита, равным 200 см³. Анодом служила горизонтально расположенная гладкая проволока *б* из сплава платины с родием, содержащего 10% последнего, диаметром 0,5 мм, длиной 12,6 мм и общей рабочей поверхностью 0,2 см². Малый размер анода позволял достигать больших плотностей тока при незначительной силе тока, что при большом объеме электролита делало изменение концентрации раствора при измерениях незначительным и не нарушало изотермичности процесса. Катодом служила проволочка *в* из того же материала, что и анод, диаметром 0,5 мм, длиной 5 мм и поверхностью 0,08 см². Чтобы падение потенциала на включенном в электрическую цепь участке раствора между электродами не влияло на величину измеряемого потенциала на границе электрод—раствор и во избежание экранирования участка поверхности электрода, у которого производится измерение этого потенциала, ножка соединительного электролитического ключа *г*, идущего к электроду сравнения *д*, помещалась в пространстве над анодом и была достаточно удалена от последнего (5—7 мм), чтобы не находиться в зоне сгущения линии тока у электрода.

Во избежание появления не поддающихся точному учету слагаемых тенциала, в зоне соприкосновения разнородных растворов, а также, ходя из самого понятия поляризации, измерения потенциала поляризованного анода производились относительно равновесного хлорного ектрода *д*, находящегося в том же растворе и при той же температуре, о и исследуемый анод. Надо полагать, что применение других электро- в сравнения при исследовании температурного влияния крайне нежела- льно, если не совсем исключено [6]. Применение же электрода сравнения, ходящегося при постоянной температуре вне термостата, как это де- ется, например, в работе Боудена [7], равно как и измерение относитель- него потенциала этого же электрода при других температурах, наталк- вается на невозможность вычисления падения потенциала в месте адиента температуры. Ко всему вышеизложенному следует присоединить е одно затруднение: для определения величины поляризации необхо- мо значение обратимого потенциала, для расчета которого по уравнению

$$E = E^0_{Cl_2,\,Cl^-} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a^{1/2}_{Cl_2}}{a_{Cl^-}}$$

т необходимых сведений об изменении $E^0_{Cl_2Cl^-}$ с температурой.

Хлорный электрод состоял из проволоки *е* из того же материала, что и анод в элек- олизере, наполовину погруженной в раствор и наполовину находящейся в газо- разном хлоре. Последний получался максимально чистым, электролизом химически стой 25%-ной HCl в электролизере *ж* с электродами *э* из платинированной платины, анодной плотности тока 0,05 А/см² и комнатной температуре и подавался через ловуш- *и* по трубке *к* в электрод сравнения, где он омывал электрод и пробулькивал через створ. Электрод сравнения соединялся с исследуемым анодом *б* стеклянным электро- тическим ключом *г*, наполненным исследуемым раствором и прикрытым по концам еклянной тканью. Два градиента температуры в нем не давали нового слагаемого измеряемому потенциалу, как равные и обратные по знаку.

Измерения производились: 1) В нейтральных водных растворах NaCl онцентрации 0,1, 0,5, 1, 3 и 5 *m* (*m*—моляльность, т. е. г/моль вещества 1000 г растворителя). 2) В водных растворах 5 *m* NaCl+0,1 *m* NaOH; *m* NaCl + 0,25 *m* NaOH и 5 *m* NaCl +0,06 *m* NaOH+0,03 *m* NaClO. этих растворах потенциал измерялся относительно хлорного электрода равнения в 5 *m* NaCl. 3) В растворах 5 *m* NaCl+0,1 *m* HCl и 8 *m* HCl. аствоpы готовились растворением навесок химически чистых веществ соответствующих весовых количествах дестиллированной воды. При- ение весовых концентраций продиктовано их независимостью от тем- ературы и исчерпывающими литературными данными [8] коэффициента ктивности $\gamma_{NaCl}$ для $m = 0{,}1—4{,}0$ и $t = 0—100$ °C.

Электролитический U-образный сосуд *а* и электрод сравнения *д* с исследуемым аствором помещались в водяной термостат *л* с электрическим обогревом *м*, снабжен- ый мешалкой *н* и терморегулятором *о* с электромагнитным реле *п*. Температура в пре- елах от 25 до 90° поддерживалась с точностью ±0,2° С. Через электрод сравнения *д* ропускался получаемый во вспомогательном электролизере *ж* хлор до насыщения им аствора и достижения постоянства потенциала (измерения через промежуточный сосуд *ї* с насыщенным раствором KCl к насыщенному каломельному электроду *с* вне термо- тата), затем исследовалась зависимость $I = f(\Delta E)$ при данной температуре. Поляри- ующее напряжение от аккумуляторной батареи $y_2$ накладывалось на электроды при ощи движкового реостата $p_2$. Замеры производились по достижении стационар- ого состояния, которое наступает сравнительно быстро. Сила тока измерялась стре- очным гальванометром *х* физического института при Ленинградском университете, ипа сШ, чувствительностью $0{,}42 \cdot 10^{-6}$ А, снабженным шунтом для изменения чувстви- ельности $p_3$. Потенциал анода к электроду сравнения измерялся компенсационным етодом при помощи потенциометра *ц* завода «Москвич» типа П-4. Момент компенсации тмечался по стрелочному нуль-гальванометру физического института при Ленинград- ком университете, чувствительности $0{,}2 \cdot 10^{-6}$ А.

## Результаты опытов и их обсуждение

Поляризационные кривые, полученные для растворов NaCl при тем- пературах 25, 50, 70 и 90°, представлены на рис. 2, 3, 4. В нейтральных

й щелочных растворах NaCl имеет место значительная поляризаци, уменьшающаяся с ростом температуры. Ход кривых указывает на налич

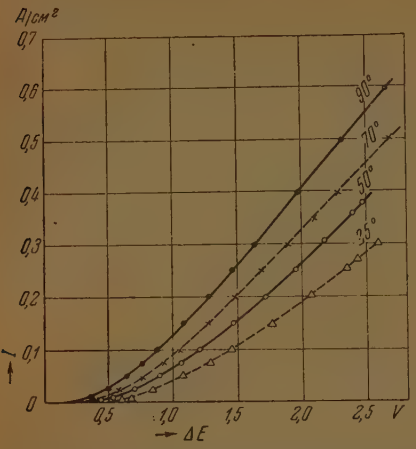



Рис. 2. Кривые анодной поляризации гладкого платинородиевого электрода при различных температурах в растворах 0,1 *m* NaCl

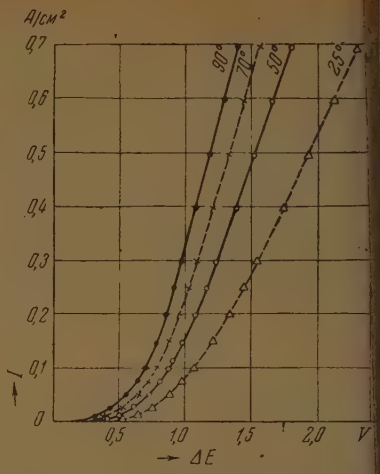



Рис. 3. Кривые анодной поляризаци гладкого платинородиевого элек рода при различных температура в растворах 0,5 *m* NaCl

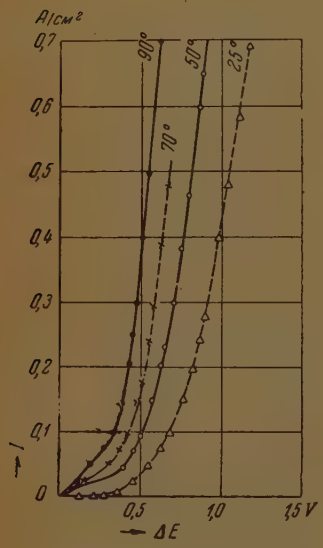



Рис. 4. Кривые анодной поляризации гладкого платинородиевого электрода при различных температурах в растворах 5 *m* NaCl

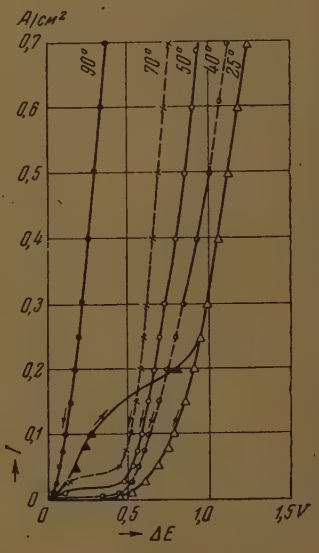



Рис. 5. Кривые анодной поляризации гладкого платинородиевого электрода при различных температурах в растворах 5 *m* NaCl + 0,1*m* HCl

двух областей: 1) Начальная область кривых, соответствующая выделению хлора на непассивированном аноде, сопровождающаяся растворением

терпала анода и сравнительно незначительной поляризацией. Для нейтральных растворов NaCl эта область становится заметной на графиках, начиная с концентрации NaCl, равной 3 *m* (рис. 4). 2) Выделение хлора на пассивированной нерастворяющейся платине имеет место при повышении плотности тока и сопровождается значительной поляризацией. Пассивированию препятствуют низкие плотности тока, повышение температуры, повышение концентрации ионов $Cl^-$ и, особенно, присутствие ионов $H^+$. Так, в растворе 5 *m* NaCl + 0,1 *m* HCl соответствующие поляризационные кривые могли быть получены только после предварительной анодной поляризации при снижающемся потенциале (рис. 5), а в 8 *m* NaCl даже при такой обработке явление пассивирования не наблюдается и при 40° С. Все это согласуется с исследованиями других авторов [1], причем механизм пассивирования платины все еще является предметом исследований и обсуждений. Отсутствие дальнейших перегибов поляризационных кривых указывает на отсутствие заметного выделения кислорода.

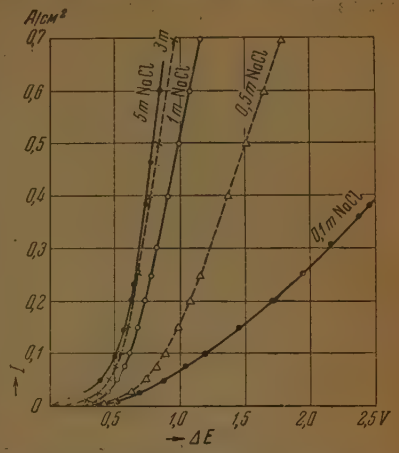



Рис. 6. Кривые анодной поляризации гладкого платинородиевого электрода в растворах NaCl при 50°С

Влияние концентрации NaCl на поляризацию при электролизе нейтральных растворов NaCl показано на рис. 6, где даны поляризационные кривые для различных концентраций NaCl при температуре 50° С. Аналогичный характер имеют кривые при 25, 70 и 90° С. Измерения показывают,

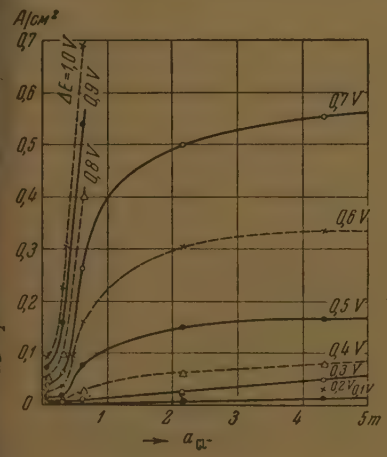



Рис. 7. Зависимость плотности тока от активности ионов хлора при анодной поляризации гладкого платинородиевого электрода в растворах NaCl при 70°С

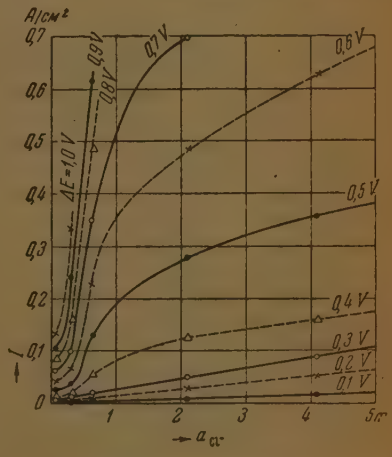



Рис. 8. Зависимость плотности тока от активности ионов хлора при анодной поляризации гладкого платинородиевого электрода в растворах NaCl при 90°С

то влияние концентрации хлористого натрия на величину поляризации весьма значительно. Попутно заметим, что это влияние по своему масштабу и характеру весьма далеко от представлений теории замедленного разряда.

При постоянной температуре и поляризации зависимость плотности тока от активности ионов хлора показана на рис. 7 и 8. Сложный характер этой зависимости при понижении потенциала поляризации постепенно приближается к линейной зависимости плотности тока от активности ионов

$$I = ka_{Cl^-}.$$

В этом отношении разряд ионов хлора протекает подобно ионным реакциям [9], скорость которых определяется не концентрацией, а активностью реагирующих ионов.

По значениям константы при различных температурах может быть найдена энергия активации анодного процесса электролиза растворов NaCl при малых поляризациях. Рассчитанные значения константы $k$ и энергии активации $A$ приведены в табл. 1.

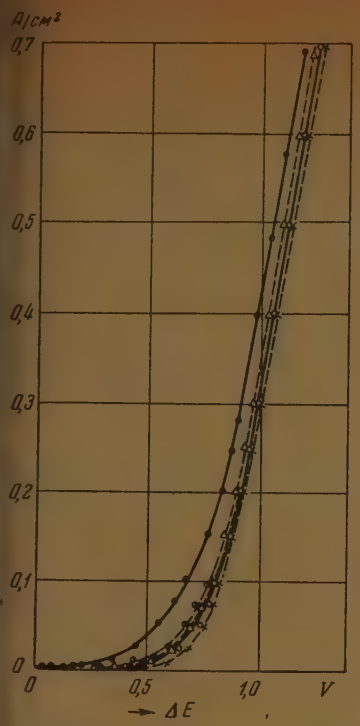
Таблица 1

| $\Delta E$ (вольты) | $k \cdot 10^3$ $\left(\frac{A}{см^2}\right)$ $\frac{1000\ г\ растворителя}{моль}$ | | | | $A$ (калории) |
|---|---|---|---|---|---|
| | 25° C | 50° C | 70° C | 90° C | |
| 0,1 | 0,22 | 1,6 | 3 | 4,5 | 9250 |
| 0,2 | 0,67 | 3,7 | 7 | 13 | 9100 |
| 0,3 | 1,8 | 7 | 14 | 25 | 8850 |

Полученное значение энергии активации, имеющее некоторый хо с поляризацией, соответствует нижнему ее пределу для обычных химиче ских реакций.

На рис. 9 приведены поляризационные кривые при температуре 25° для нейтрального 5 $m$ раствора NaCl и для того же раствора, но с добавле нием 0,1 $m$ NaOH; 0,25 $m$ NaOH; 0,06 $m$ NaOH и 0,03 $m$ NaClO; 0,1 $m$ HCl Расположение кривых показывает, что введение в электролит новых ионо увеличивает поляризацию, что может быть объяснено адсорбционным явлениями. Близкое расположение и сходный характер кривых позволяю предположить сходство электродного процесса. Разряд хлор-ионов н сопровождается заметным выделением кислорода. С ростом температур различие поляризаций в нейтральном и щелочном растворах несколько увеличивается за счет более быстрого падения поляризации с повышением температуры в нейтральном растворе. Обратная поляризационная кривая в 5 $m$ NaCl+0,1 $m$ HCl с повышением температуры приближается к кри вой нейтрального 5 $m$ раствора NaCl и значительно сдвигается от нее влево в область низких поляризаций, при 90° C, что, повидимому, объясняется исчезновением пассивирования платины при этих условиях.

Многие теории позволяют вывести логарифмическое соотношение между перенапряжением и плотностью тока в общей форме уравнения Тафеля $\eta = a + b \lg I$. Зависимость $\Delta E = f(\lg I)$ для выделения хлора из 0,1 $m$, 1 $m$ и 3 $m$ растворов NaCl представлена на рис. 10, 11, 12. Во всех исследованных растворах наблюдается такая же сложная зависимость, изображающаяся кривой. Зависимость приближается к линейной лишь при низких плотностях тока. С увеличением плотности тока кривые загибаются вверх с нарастающей крутизной. Отсутствие линейной зависимости не может быть устранено введением поправок, как в работе Б. И. Кабанова [10] по перенапряжению водорода при больших плотностях тока, так как




ис. 9. Влияние реакции среды. Поляризационные кривые в 5 *m* растворах NaCl при 25°C: *а* — 5 *m* NaCl; *б* — 5 *m* NaCl + 0,1 *m* NaOH; *в* — 5 *m* NaCl + 0,25 *m* NaOH; *г* — 5 *m* NaCl + 0,06 *m* NaOH + 0,03 *m* NaClO; *д* — 5 *m* NaCl + 0,1 *m* HCl

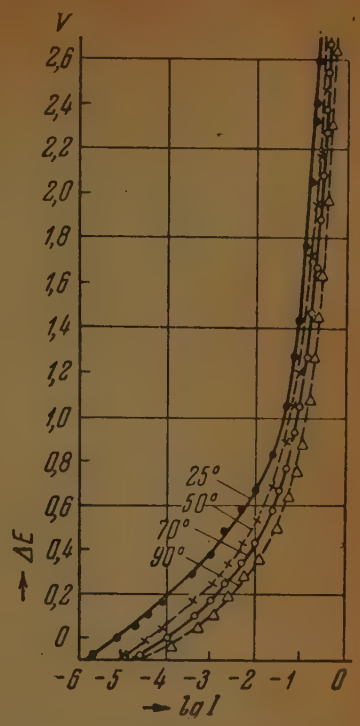



Рис. 10. Поляризация гладкого платинородиевого электрода при разных температурах в растворах 0,1 *m* NaCl

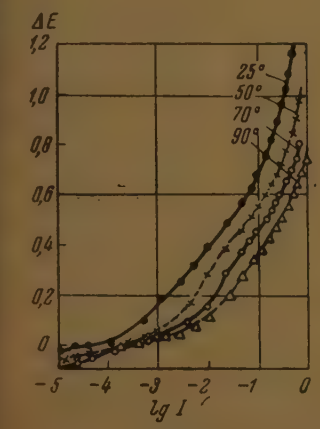



Рис. 11. Поляризация гладкого платинородиевого электрода при разных температурах в растворах 1 *m* NaCl

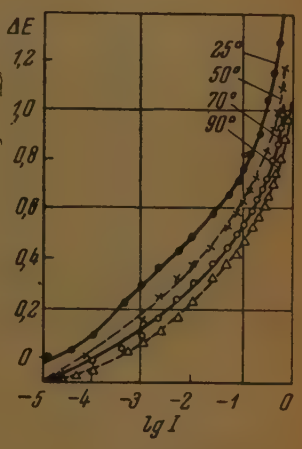



Рис. 12. Поляризация гладкого платиновородиевого электрода при разных температурах в растворах 3 *m* NaCl

поправка на падение потенциала в растворе излишня, а поправка на с ческое сопротивление электролита в измеряемой цепи незначительн

Такое же несоблюдение линейной зависимости с ростом плотности т указывает Хиклинг и Солт [11] для перенапряжения водорода. Ими объясняются для данного случая различные значения коэффициента равно как и его изменение с плотностью тока. Отклонения от линей зависимости нашли также Чэнг и Вик [2] для выделения хлора из HCl на платиновом электроде и В. А. Ройтер и Р. Б. Ямпольская [2 при поляризации кислородного электрода на гладкой платине в 0, $H_2SO_4$.

Таким образом, тафелевская зависимость не охватывает всех экспер ментальных данных и может быть применена лишь для приближенн выражения начальных областей кривых $\Delta E = f(\lg I)$ или отдельных участков, которые можно рассматривать с бо́льшим или меньшим пр ближением, как прямые с различными углами наклона. Все это указыва на сложность процесса электролитического выделения хлора, механи которого меняется с изменением режима электролиза, в частности с изм нением потенциала.

Исследование показало, что температурный коэффициент поляризаци возрастает с увеличением плотности тока и уменьшается с увеличени концентрации NaCl и с ростом температуры. Зависимость $\Delta E = f($ для других растворов имеет сходный характер, отклонение от которо наблюдается лишь для раствора 5 $m$ NaCl + 0,1 $m$ HCl, что связано с и чезновением пассивирования анода с повышением температуры. Пол ченные данные позволяют определить температурные коэффициенты пол ризации для различных экспериментальных условий, что само по се представляет известный интерес. Однако выше указывалось, что иссл дование температурного влияния может быть чрезвычайно полезны в установлении типа поляризации и изучении механизма электролиз Температурная зависимость для электролиза может быть выражена:

$$\lg I = \text{const} - \frac{A}{2{,}3RT}, \qquad (2$$

где $I$ — плотность тока, $A$ — энергия активации, $R$ — газовая постоя ная, $T$ — абсолютная температура. С. В. Горбачев с сотрудниками [5 на ряде объектов действительно установил наличие этой зависимости Отличительной особенностью электрохимических процессов является наличие электрического поля у поляризованного электрода, что должн сказываться на энергии активации. Отсюда следует необходимость оценк влияния температуры на скорость электрохимического процесса пр условии равенства электрического поля у электрода, т. е. при равенств поляризации последнего.

Если откладывать $\lg I$ относительно $\frac{1}{T}$ для электролитического выде ления хлора из различных растворов NaCl, действительно, для широкого интервала поляризаций наблюдается линейная зависимость (рис. 13). Наклон прямых меняется с поляризацией, уменьшаясь с ростом послед ней. Из наклона прямых могут быть рассчитаны соответствующие значения энергии активации:

$$A = -2{,}303 \cdot R \cdot \operatorname{tg} \varphi, \qquad (3)$$

где $A$ — энергия активации, $R$ — газовая постоянная, $\operatorname{tg} \varphi$ — угловой коэффициент прямой. Вычисленные значения (рис. 14 и 15) лежат в пределах от 11000 (5 $m$ NaCl + 0,25 $m$ NaOH при $\Delta E$ = 0,05—0,1 V) до 2000 кал. (0,1$m$ NaCl при $\Delta E$ = 2—2,5 V).

При обсуждении полученных результатов представляет интерес проить зависимость энергии активации процесса от поляризации. На . 14 представлена зависимость $A = f(\Delta E)$ для электролитического еления хлора из нейтральных растворов NaCl различных концентра- . Каждая кривая имеет три отных участка с плавными переами между ними. При низких яризациях энергия активации некотором интервале сохраняет осительное постоянство. Дальшее повышение поляризации провождается заметным снижем энергии активации. Это снише для 0,1 $m$, 0,5 $m$ и 1 $m$ расров NaCl наблюдается вплоть бласти, соответствующей контрационной поляризации (5000 ории и меньше), где наблюся уже незначительное изме- ше $A$ с $\Delta E$. В 3 $m$ и 5 $m$ раство- NaCl энергия активации, наая с некоторого значения $\Delta E$ и 0,55 V), вновь сохраняет тоянство (6000 и 7000 кал.)

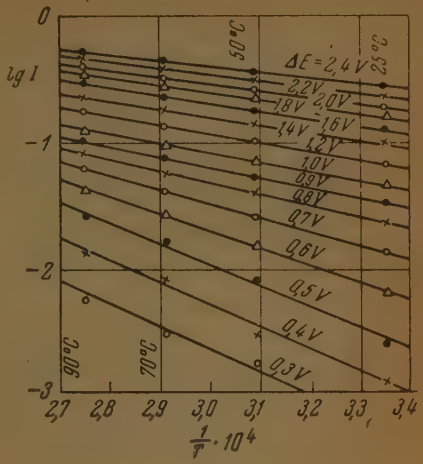



Рис. 13. $\lg I = f\left(\frac{1}{T}\right)$ для 0,1 $m$ NaCl

Характер кривых $A = f(\Delta E)$ еделяется механизмом электро- за, который изменяется с изменением $\Delta E$ и несколько по-разному при разных концентрациях NaCl. Повышение поляризации отвечает сообщению

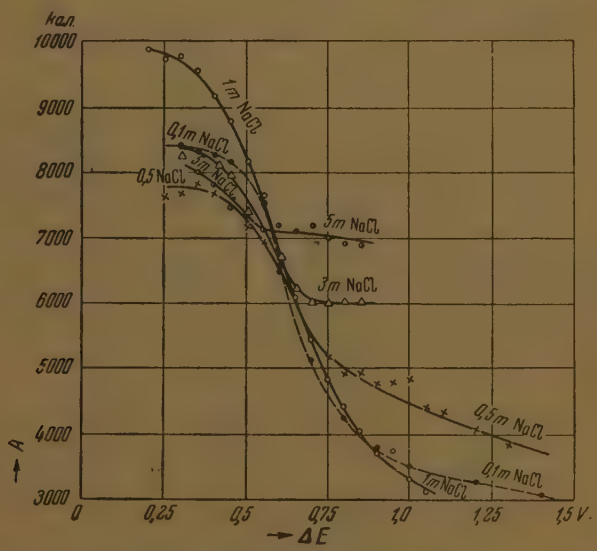



Рис. 14. Зависимость энергии активации анодного процесса выделения хлора из нейтральных растворов NaCl от поляризации

ополнительной энергии, что приводит к ускорению процесса или за счет еличения числа активных ионов [начальные области кривых $A = f(\Delta E)$], ли за счет снижения энергии активации процесса [7] [наклонные

участки кривых $A = f(\Delta E)$]:

$$A = A_0 - \alpha F \Delta E,$$

где $A$ — энергия активации, $A_0$ — необходимая энергия активац когда $\Delta E = 0$, $\alpha$ — коэффициент пропорциональности, $F$ — фара $\Delta E$ — поляризация. Опытные данные указывают на то, что при элект

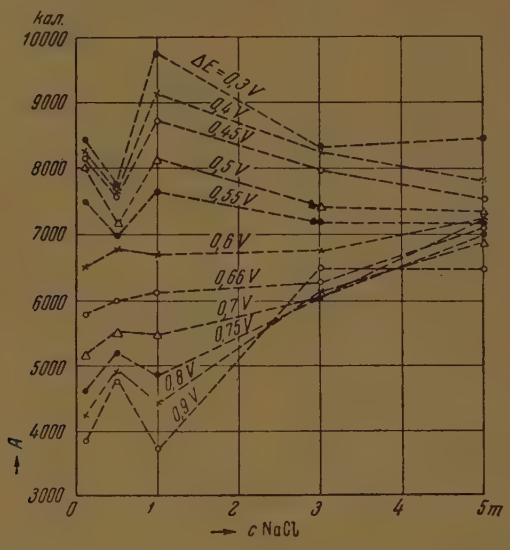



Рис. 15. Зависимость энергии активации анодного процесса выделения хлора из нейтральных растворов NaCl от концентрации NaCl

литическом выделении хлора эта пропорциональность соблюдается пр ближенно, только начиная с некоторых значений $\Delta E$, а величина $A$ имеет гипотетический характер. Из графиков $A = f(\Delta E)$ были определен значения коэффициента $\alpha$, показывающего активную часть увеличени потенциала. Эти значения изменяются с изменением концентрации элек тролита и поляризации. Для всех концентраций зависимости $\alpha = f(\Delta E)$ — кривые с максимумами, лежащими в интервале $\Delta E = 0{,}5$—$0{,}65$ V. В табл. приводятся максимальные значения коэффициента $\alpha$ и его значения пр $\Delta E = 0{,}65$ V для нейтральных растворов NaCl.

Таблица 2

| $\alpha$ | $c_{NaCl}$ | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 0,1 $m$ | 0,5 $m$ | 1 $m$ | 3 $m$ | 5 $m$ |
| $\alpha_{max}$ | 0,7 | 0,6 | 0,7 | 0,4 | 0,2 |
| $\alpha_{E=0,65}$ | 0,67 | 0,6 | 0,6 | 0,3 | 0,04 |

С увеличением скорости реакции, сопровождающим рост поляризации в растворах NaCl концентрации 0,1—1 $m$ наступает момент, когда кон

ирующей скорость процесса становится подача ионов к электроду, диффузия. Энергия активации при этом достигает значений, соответ-ющих концентрационной поляризации (5000 кал и ниже).

меньшение значения коэффициента $\alpha$ с ростом концентрации NaCl творе, равно как и постоянство энергии активации в 3 $m$ и 5 $m$ раство-NaCl, наблюдаемое при высоких поляризациях, может быть объяснено нением механизма электролиза. Разряд ионов на электроде с ростом ости процесса постепенно заменяется разрядом ионов на диполях зовавшегося и адсорбированного поверхностью электрода атомарного а. Область, где происходит разряд, т. е. граница «диполь—раствор» оложена в диффузной части двойного слоя и на нее приходится не-шая часть скачка потенциала «электрод — раствор». Бо́льшая скачка потенциала приходится на дипольный слой. С увеличением ентрации раствора происходит сжатие двойного слоя, сопровожда-ся уменьшением скачка потенциала, приходящегося на границу оль — раствор».

другой стороны, с увеличением концентрации раствора растет ско-ь процесса и из общего числа разряжающихся хлор-ионов все большая приходится на разряд на ди-их. Для 3 $m$ и 5 $m$ растворов l наступает такой момент, ког-есь скачок потенциала прихо-я на дипольный слой и энер-активации разряда хлор-иона овится практически не зави-ей от поляризации. Последняя этом увеличивает скорость цесса уже за счет увеличения а активных ионов.

Для щелочных и подкисленного растворов NaCl кривые $f(\Delta E)$ несколько раздвинуты 16) за счет адсорбционных ний, связанных с изменениями таве электролита, но по ха-теру и углам наклона сходны ивыми для нейтральных рас-ов.

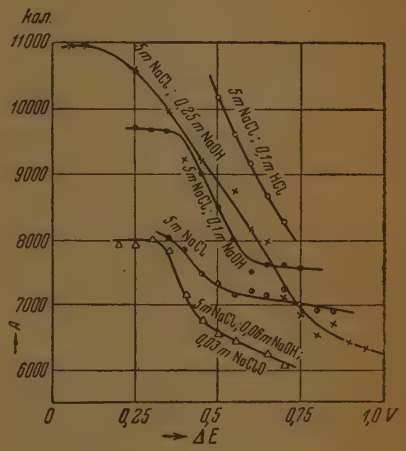



Рис. 16. Зависимость энергии активации анодного процесса выделения хлора из разных электролитов от поляризации

Рассматривая кривые $\Delta E = f(I)$ (рис. 10—12) приближенно мыми в интервале $\Delta E$, в кото-энергия активации является линейной функцией поляризации, мож-определить значения $\left(\frac{\partial \Delta E}{\partial \ln I}\right)_T$, т. е. постоянной $b$ тафелевского уравне-

Еще для перенапряжения водорода при большой плотности тока Каба ым указывалось [10] на затруднения в предсказании хода кривых енапряжения в этой области, с точки зрения теории замедленного раз-а. С другой стороны, атомарная теория [11] в принципе допускает ьшие значения коэффициента $b$ при больших плотностях тока. Однако пературный ход коэффициента не предсказывается ни одной теорией.

На рис. 15 дана зависимость энергии активации электролитического еления хлора из нейтральных растворов NaCl от концентрации послед-при различных постоянных значениях поляризации. Объяснение а кривых затруднено тем, что, как указывалось ранее, с изменением рости процесса изменяется его механизм. Это происходит для различ-концентраций NaCl по-разному. Однако, если не входить в детали, яснение которых требует дополнительных данных, положение может

Таблица 3

| $c_{NaCl}$ $m$ | Интервал $\Delta E$, для которого определено $b$ вольты | $b = \left(\frac{\partial \Delta E}{\partial \ln I}\right)_T$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | 25° | 50° | 70° | 90° |
| 0,1 | 0,5 —0,8 | 0,32 | 0,39 | 0,46 | 0,55 |
| 0,5 | 0,6 —0,8 | 0,31 | 0,38 | 0,46 | 0,52 |
| 1 | 0,4 —0,8 | 0,25 | 0,34 | 0,39 | 0,44 |
| 3 | 0,4 —0,65 | 0,26 | 0,30 | 0,31 | 0,37 |
| 5 | 0,35—0,55 | 0,28 | 0,35 | 0,32 | 0,31 |

быть оценено следующим образом. Бросается в глаза неожидани но несомненный факт зависимости энергии активации от концентра NaCl. Ее постоянство для всех исследованных концентраций наблюдает только при поляризации порядка 0,6 V. При более низких поляризаци а следовательно, и меньших скоростях (малых $I$), при малых концент циях NaCl имеет место обычный разряд хлор-ионов. С ростом концентра NaCl этот процесс постепенно сменяется разрядом хлор-ионов на с адсорбированных атомов хлора. Наблюдающееся при этом некото снижение энергии активации объясняется тем, что поляризационное в имодействие $Cl^- + Cl$ снижает прочность иона $Cl^-$ (что проявляет между прочим, в повышении растворимости хлора при введении в во хлоридов). Переход к чистому процессу разряда хлор-ионов на адсор рованном хлоре значительно снижает $\alpha$ и для 3 $m$ NaCl, начиная $\Delta E = 0{,}65$ V, а для 5 $m$ NaCl, начиная с $\Delta E = 0{,}55$ V, энергия активации пра тически не зависит от поляризации, в то время как для растворов с ме ней концентрацией NaCl при этих поляризациях еще сильно сказывает активирующее воздействие наложенного потенциала. При высоких по ризациях, которым отвечают большие скорости (большие $I$), и при мал концентрациях NaCl решающей стадией является концентрацион поляризация. По мере повышения концентрации NaCl концентрацион поляризация постепенно теряет значение, а решающей стадией станови разряд ионов $Cl^-$ на слое адсорбированного хлора. Это обусловлено те что скорость удаления атомов Cl меняется мало, а скорость накопле растет. При этом чем выше концентрация, тем меньше $\alpha$ с соответст ющим ростом энергии активации. Из общих закономерностей при низ поляризациях несколько выпадают значения для 0,5 $m$ и 1 $m$ раствор NaCl, а при больших поляризациях — значения для 1 $m$ NaCl. Нарушен хода кривых $A = f(c_{NaCl})$ для 0,5 $m$ NaCl может быть поставлено в не торую зависимость от ионного произведения воды, которое в раствор NaCl этой концентрации достигает максимума [13]. Аномальное поведе 1 $m$ раствора NaCl, повидимому, связано с изменениями в механизме ио ного взаимодействия, на что указывает значение коэффициента активно водных растворов NaCl, которое при концентрации, равной 1 $m$, достига максимума и растет при дальнейшем увеличении концентрации NaCl [8 Однако для более детального обсуждения отмеченных аномалий по нет достаточных данных.

## Выводы

1. Проведено исследование анодного выделения хлора на плати родиевом электроде в широком интервале концентраций электролитов плотностей тока и изучено влияние температуры на скорость этого пр цесса.

2. Полученные опытные данные не охватываются во всем объеме одной из существующих теорий.

3. Установлена линейная зависимость между логарифмом плотности а и $\frac{1}{T}$ при анодном выделении хлора, соблюдающаяся в широком ервале поляризаций, и получены значения энергии активации проса при различных условиях электролиза, позволяющие устанавливать ичие химической или концентрационной поляризации.

4. Показана эффективность рассмотрения зависимости энергии активаі от поляризации при изучении механизма электролиза. Установлено ачительное влияние поляризации на энергию активации в определенных ервалах первой и возможность непосредственного определения из ытных данных коэффициента $\alpha$, показывающего активную часть увеения потенциала.

5. Предложен механизм изученного анодного процесса выделения хлора, ясняющий опытные данные.

6. Показано, что исследование температурного влияния на электролиескую поляризацию является продуктивным методом при установлеі типа поляризации и изучении механизма электролиза.

Химико-технологический
институт им. Менделеева
Москва

Поступила
26.VI.1950

## ЛИТЕРАТУРА

В. В. Стендер, Электролитическое производство хлора и щелочей, ОНТИ, 1935.
F. T. Chang, H. Wick, Zs. phys. Chem., 172, 148, 1935.
Н. А. Изгарышев и М. Г. Хачатурян, ДАН СССР, 56, 929, 1947; 59, 1125, 1948.
С. В. Горбачев и Е. П. Старостенко, Юбилейная научно-техническая конференция МХТИ им. Д. И. Менделеева, тезисы докладов, 1, 1945.
С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, 24, 881, 1950.
Н. П. Жук, Влияние температуры на скорость процессов электрохимического окисления, диссертация, МХТИ, 1948.
F. P. Bowden, Proc. Roy. Soc., 126 A, 107, 1929.
E. Harned, Owen, The physical chemistry of electrolytic solutions, N. Y., 1948.
Е. А. Мельвин-Хьюз, Кинетика реакций в растворах, ГОНТИ, 1938.
Б. И. Кабанов, Журн. физ химии, 8, 486, 1936.
A. Hickling, F. W. Salt, Trans. Farad. Soc., 37, 333, 1941; 38, 475, 1942.
В. А. Ройтер и Р. Б. Ямпольская, Журн. физ. химии, 9, 763, 1937.
S. Glasstone, An introduction to electrochemistry, N. Y., 1942.

# К ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОДНОГО ПОТЕНЦИАЛА

## II. НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОДНОГО ПОТЕНЦИАЛА

*Е. А. Каневский*

Классическая термодинамическая теория гальванического элемента дала, известно, решение основных энергетических вопросов электрохимии. Важнейшим достижением является точное определение зависимости между электродвижущ силой элемента и изменением термодинамического потенциала при химичес реакции, совершаемой элементом. Это сделало измерение электродвижущей си элементов важным орудием изучения химических реакций.

Напротив, теория отдельного электродного потенциала не была разработ сколько-нибудь удовлетворительно. В настоящее время совершенно очевидна неп вильность так называемой осмотической теории Нернста. Эта теория основа на ошибочном отождествлении электродного процесса и обратимых переходов ио из металла в раствор и на ошибочном отождествлении электродного потенциала разности электрических потенциалов на границе раздела фаз металл — раствор.

Термодинамические работы Гуггенгейма в области электрохимии [1], несмот на формальную строгость выводов этого автора, практически ничего не дали д построения термодинамической теории отдельного электродного потенциала преж всего потому, что Гуггенгейм не выяснил термодинамического смысла понят «отдельный электродный потенциал».

В качестве примера противоречия между работами различных авторов мож привести обсуждение вопроса о термодинамическом определении контактных т тенциалов. Гуггенгейм в результате рассмотрения этого вопроса [1] пришел выводу, что контактные потенциалы вообще не поддаются термодинамическо определению. Напротив, Ланге [2] и некоторые другие авторы дают термодинам ческое определение этих величин, не заметив трудностей, указанных Гуггенг мом и не дав опровержения его ошибочных рассуждений и выводов.

Ввиду неудовлетворительного состояния термодинамической теор электродного потенциала настоящее сообщение посвящено разработ некоторых вопросов этой теории.

### Изменение термодинамического потенциала при межфазовых переход вещества

Термодинамический потенциал системы в общем случае являет функцией ряда величин:

$$\Phi = \Phi(p, T, n_{1\,\mathrm{I}}, n_{2\,\mathrm{I}}, \ldots, n_{1\,\mathrm{II}}, \quad n_{2\,\mathrm{II}}, \ldots, z_{\mathrm{I}}, z_{\mathrm{II}}, \ldots,$$

$$i_{\mathrm{I}}, i_{\mathrm{II}}, \ldots, s_{\mathrm{I\,II}}, \ldots),$$

где $p$ — давление, $T$ — температура, $n_{1\,\mathrm{I}}$, $n_{2\,\mathrm{I}}$, $n_{1\,\mathrm{II}}$, $n_{2\,\mathrm{II}}$ и т. д. чис молей компонентов 1, 2, ... в фазах I, II, ... системы, $z_{\mathrm{I}}$ и $z_{\mathrm{II}}$ — свобо ные электрические заряды указанных фаз, $i_{\mathrm{I}}$ и $i_{\mathrm{II}}$ — намагниченно (число единиц количества магнетизма) тех же фаз, $s_{\mathrm{I\,II}}$ — величина повер ности раздела указанных фаз.

Поэтому

$$d\Phi = \frac{\partial\Phi}{\partial p}dp + \frac{\partial\Phi}{\partial T}dT + \frac{\partial\Phi}{\partial n_{1\,\mathrm{I}}}dn_{1\,\mathrm{I}} + \frac{\partial\Phi}{\partial n_{2\,\mathrm{I}}}dn_{2\,\mathrm{I}} + \cdots + \frac{\partial\Phi}{\partial n_{1\,\mathrm{II}}}dn_{1\,\mathrm{II}} +$$

$$+ \frac{\partial\Phi}{\partial n_{2\,\mathrm{II}}}dn_{2\,\mathrm{II}} + \cdots + \frac{\partial\Phi}{\partial z_{\mathrm{I}}}dz_{\mathrm{I}} + \frac{\partial\Phi}{\partial z_{\mathrm{II}}}dz_{\mathrm{II}} + \cdots + \frac{\partial\Phi}{\partial s_{\mathrm{I\,II}}}ds_{\mathrm{I\,II}} + \cdots$$

Естественно, что величину Ф согласно (1) и величину $d\Phi$ согласно (2) ределяют не только переменные, общие для всей системы, как $p$ и $T$, и такие переменные, которые характеризуют отдельные фазы. При м, если в определенной фазе одновременно находятся несколько ком- ентов, имеющих различные химические потенциалы, то Ф является нкцией $n_{1\,\mathrm{I}}$, $n_{2\,\mathrm{I}}$ и т. д.

С другой стороны, химические потенциалы, например, $Na^{+}_{(aq)}$, $_{(aq)}$, $Rb^{+}_{(aq)}$ в растворе определенной концентрации являются различными, к как различно взаимодействие этих ионов с растворителем и другими ами, но электрический заряд фазы, обусловленный наличием одного того же избытка указанных ионов в растворе, идентичен. Следовательно, омодинамическое значение имеет только суммарный электрический яд фазы, определяющий ее электрический потенциал, т. е. Ф являет- функцией $z_{\mathrm{I}}$, $z_{\mathrm{II}}$ и т. д.

Величина $d\Phi$, в отличие от Ф, точно определена, если при данном оцессе происходит изменение только некоторых переменных, в то время к остальные остаются неизменными. В частности, при электрохимиче- ах процессах неизменными остаются величины $p$, $T$, внутриатомные ы и т. д.; практически не наблюдается изменение намагниченности з, изменение величины $s_{\mathrm{I\,II}}$*. Можно пренебречь изменением Ф под иянием перемещения масс в гравитационном поле и т. д., поэтому

$$d\Phi = \frac{\partial\Phi}{\partial n_{1\,\mathrm{I}}}\,dn_{1\,\mathrm{I}} + \frac{\partial\Phi}{\partial n_{2\,\mathrm{I}}}\,dn_{2\,\mathrm{I}} + \cdots + \frac{\partial\Phi}{\partial n_{1\,\mathrm{II}}}\,dn_{1\,\mathrm{II}} + \\ + \frac{\partial\Phi}{\partial n_{2\,\mathrm{II}}}\,dn_{2\,\mathrm{II}} + \cdots + \frac{\partial\Phi}{\partial z_{\mathrm{I}}}\,dz_{\mathrm{I}} + \frac{\partial\Phi}{\partial z_{\mathrm{II}}}\,dz_{\mathrm{II}} + \cdots \qquad (3)$$

Уравнение (3) применимо к гальваническому элементу в целом и к дельным процессам межфазового перехода вещества в элементе. Рас- отрим, например, изменение термодинамического потенциала при реходе ионов из металла в раствор. Согласно (3) в этом случае

$$d\Phi_{i(m\to l)} = \frac{\partial\Phi}{\partial n_{im}}\,dn_{im} + \frac{\partial\Phi}{\partial n_{il}}\,dn_{il} + \frac{\partial\Phi}{\partial z_m}\,dz_m + \frac{\partial\Phi}{\partial z_l}\,dz_l, \qquad (4)$$

е $n_{im}$ — число молей данного иона в металле, $n_{il}$ — в растворе, $z_m$ — сво- дный электрический заряд металла, $z_l$ — раствора.

Согласно известному определению химического потенциала

$$\frac{\partial\Phi}{\partial n_{im}} \equiv \left(\frac{\partial\Phi}{\partial n_{im}}\right)_{p,\,T,\,n_{il},\,z_m,\,z_l\cdots} = \mu_{im}, \qquad (5)$$

е $\mu_{im}$ — химический потенциал данного иона в металле

$$\frac{\partial\Phi}{\partial n_{il}} \equiv \left(\frac{\partial\Phi}{\partial n_{il}}\right)_{p,\,T,\,n_{im},\,z_m,\,z_l\cdots} = \mu_{il}, \qquad (6)$$

е $\mu_{il}$ — химический потенциал того же иона в растворе.

По размерности и физическому смыслу последние слагаемые уравне- ия (4) представляют собою электрическую работу, а так как электри- еская работа есть произведение заряда на электрический потенциал, то

$$\frac{\partial\Phi}{\partial z_m} \equiv \left(\frac{\partial\Phi}{\partial z_m}\right)_{p,\,T,\,n_{im},\,n_{il},\,z_l\cdots} = \psi_m \qquad (7)$$

$$\frac{\partial\Phi}{\partial z_l} \equiv \left(\frac{\partial\Phi}{\partial z_l}\right)_{p,\,T,\,n_{im},\,n_{il},\,z_m\cdots} = \psi_l \qquad (8)$$

* За исключением некоторых особых систем.

мы назовем электрическими потенциалами данных фаз — металла и раствора.

Следует указать, что величины $\psi_m$, $\psi_l$ и т. п. не совпадают с электрическим потенциалом какой-либо точки данных фаз, — это электрические потенциалы фаз в целом, так же как $\mu_{im}$, $\mu_{il}$ и т. д. — химические потенциалы данного компонента в фазе, а не в определенной точке фазы.

На основе уравнений (5), (6), (7), (8) и очевидных уравнений:

$$dn_{im} = -dn_{il} \tag{9}$$

и

$$dz_m = -dz_l, \tag{10}$$

уравнение (4) можно переписать в виде:

$$d\Phi_{i(m\to l)} = (\mu_{il} - \mu_{im})\, dn_{il} + (\psi_l - \psi_m)\, dz_l. \tag{11}$$

Уравнение (11) останется справедливым, если бесконечно малые величины $d\Phi_i$, $dn_{il}$, $dz_l$ мы заменим достаточно малыми конечными величинами $\delta\Phi_i$, $\delta n_{il}$ и $\delta z_l$, например, если $\delta n_{il}$ мы будем рассматривать, как изменение числа молей данного иона в растворе при переходе одного иона из металла в раствор. В последнем случае:

$$\delta\Phi_{i(m\to l)} = (\mu_{il} - \mu_{im})\, \delta n_{il} + (\psi_l - \psi_m)\, \delta z_l =$$
$$= (\mu_{il} - \mu_{im})\, \frac{1}{N} + (\psi_l - \psi_m)\, \frac{zF}{N}, \tag{12}$$

где $z$ — число элементарных зарядов иона, $F$ — число Фарадея, $N$ — число Авогадро.

При переходе электронов из произвольного металла I в произвольный металл II имеют место аналогичные условия; следовательно, в этом случае согласно (3) изменение термодинамического потенциала системы

$$d\Phi_{\omega(\mathrm{I}\to\mathrm{II})} = (\mu_{\omega\,\mathrm{II}} - \mu_{\omega\,\mathrm{I}})\, dn_{\omega\,\mathrm{II}} + (\psi_{\mathrm{II}} - \psi_{\mathrm{I}})\, dz_{\mathrm{II}}, \tag{13}$$

откуда изменение термодинамического потенциала при указанном переходе одного электрона:

$$\delta\Phi_{\omega(\mathrm{I}\to\mathrm{II})} = (\mu_{\omega\,\mathrm{II}} - \mu_{\omega\,\mathrm{I}})\, \frac{1}{N} + (\psi_{\mathrm{I}} - \psi_{\mathrm{II}})\, \frac{F}{N}. \tag{14}$$

Таким же образом на основе уравнения (2) легко вывести уравнения, определяющие изменение термодинамического потенциала системы в других случаях межфазного перехода вещества.

## Абсолютный (термодинамический) электродный потенциал металлического электрода

На основании уравнения, имеющего общее значение:

$$d\Phi = -dA, \tag{15}$$

где $dA$ — максимальная полезная работа процесса, изменение термодинамического потенциала электрода при проведении элементарного электродного процесса:

$$\delta\Phi_e = -\delta A_e, \tag{16}$$

где $\delta A_e$ — максимальная полезная работа элементарного электродного процесса.

ассматривая $\delta A_e$ как электрическую работу, мы можем написать

$$\delta A_e = \varepsilon_a \delta z_e, \tag{17}$$

$\varepsilon_a$ — абсолютный электродный потенциал, $\delta z_e$ — абсолютная величина да, переносимого ионом или электронами при электродном процессе. огласно (16) и (17)

$$\varepsilon_a = \frac{\delta A_e}{\delta z_e} = -\frac{\delta \Phi_e N}{zF}. \tag{18}$$

равнение (18) является общим термодинамическим определением лютного электродного потенциала, в равной мере пригодным металлического и для неметаллического электрода. Элементар- процесс на металлическом электроде, как было показано нами [3], ючается в одновременном переходе иона из металла в раствор и оде эквивалентного по заряду числа электронов из металла, поэтому

$$\delta \Phi_{em} = \delta \Phi_{i(m \to l)} + z \delta \Phi_{\omega}. \tag{19}$$

Очевидно, что для определения $\delta \Phi_{em}$ нам необходимо только установ-, какие аргументы определяют величину $\delta \Phi_{\omega}$, так как изменение одинамического потенциала при переходе иона из металла в раствор было рассмотрено. Применяя для этого уравнение (3), мы не ем дать решения вопроса до тех пор, пока остается неопределенным ояние, в котором находится электрон после выхода из металла.

В самом деле, величина э. д. с. гальванического элемента зависит ько от начального и конечного состояний системы; следовательно, рмодинамической точки зрения, мы можем заменить промежуточную аллическую фазу, соединяющую электроды, газовой фазой или даже уумом. Напротив, величина $\delta \Phi_{em}$ зависит от того, где находится ктрон после его выхода из металла.

Относительно состава фазы, в которую выходит электрон из металла, о, что эта фаза должна быть одной и той же для всех электродов, так как идентична для двух электродов в произвольном гальваническом эле- те. Если мы выберем в качестве этой фазы какой-либо реальный ме- л или газ, то свяжем все электродные процессы с одним и тем же кретным веществом, что, конечно, не является целесообразным. Обыч- работа гальванических элементов происходит при постоянном, конеч- давлении газовой фазы, хотя последняя не принимает непосредствен- о участия в процессе, совершаемом гальваническим элементом, поэтому бор вакуума в качестве «фазы», в которую выходит электрон из ме- ла, также не оправдан.

Так как по существу всегда предполагают, что гальванический элемент отает в атмосфере индиферентного газа, то наиболее естественным едставляется следующее определение элементарного процесса на ме- лическом электроде: при электродном процессе на металлическом ктроде положительный ион, имеющий $z$ элементарных зарядов, не- одит из металла в раствор и подвергается там гидратации (сольва- ции) и одновременно $z$ электронов выходят из металла в индиферент- й газ ($\overset{\circ}{g}$), т. е. происходит следующий процесс:

$$[M^{z+} + z\omega]_{(s)} \rightleftarrows M^{z+}_{(aq)} + z\omega^{\circ}_{(g)}. \tag{20}$$

Полагая, что газ, в который выходят электроны, химически индифе- нтен, мы тем самым допускаем, что он индиферентен и в отношении

электрона, т. е. что $\mu_{\omega \overset{\circ}{g}} = 0$. Следовательно, при принятом нами определении электродного процесса, согласно (3)

$$\delta\Phi_{\omega\,(m\to \overset{\circ}{g})} = -\mu_{\omega m}\frac{1}{N} + (\psi_m - \psi_{\overset{\circ}{g}})\frac{F}{N}.$$

При подстановке соответствующих величин в уравнение (19) получаем

$$\delta\Phi_e = \frac{1}{N}[\mu_{il} - \mu_{im} - z\mu_{\omega m} + (\psi_l - \psi_{\overset{\circ}{g}})\,zF],$$

откуда на основании (18)

$$\varepsilon_{am} = \frac{\mu_{im} - \mu_{il} + z\mu_{\omega m} + (\psi_{\overset{\circ}{g}} - \psi_l)\,zF}{zF}.$$

Итак, мы установили, что величину абсолютного электродного потенциала металлического электрода определяют: $\mu_{im}$, $\mu_{il}$, $\mu_{\omega m}$, $\psi_l$ и $\psi_{\overset{\circ}{g}}$.

Необходимо разъяснить смысл названия «абсолютный электродный потенциал». Возможность выбора фазы, в которую выходит электрод металла, свидетельствует о некоторой неопределенности электродного процесса. Но если эта фаза выбрана, то $\varepsilon_{am}$ превращается в абсолютную величину, такую же, как изменение термодинамического потенциала и тепловой эффект при химической реакции. Только в этом смысле величина $\varepsilon_{am}$ является абсолютным электродным потенциалом.

Рассмотрим на основе уравнения (23) вопрос о принципиальной возможности вычисления $\varepsilon_{am}$ по экспериментальным данным.

## О возможности вычисления абсолютного (термодинамического) электродного потенциала по экспериментальным данным

Величины отдельных слагаемых уравнения (23) в настоящее время неизвестны. Вместе с тем нетрудно показать, что эти слагаемые могут быть заменены суммой других слагаемых, величины которых известны или принципиально доступны экспериментальному измерению.

Из уравнения (3) следует, что изменение термодинамического потенциала при переходе ионов из газовой фазы в раствор

$$d\Phi_{i(g\to l)} = (\mu_{il} - \mu_{ig})\,dn_{il} + (\psi_l - \psi_g)\,dz_l,$$

откуда изменение термодинамического потенциала при переходе одного иона из газа в раствор

$$\delta\Phi_{i(g\to l)} = (\mu_{il} - \mu_{ig})\frac{1}{N} + (\psi_l - \psi_g)\frac{zF}{N}.$$

Если газовая фаза представляет собою индиферентный газ, то

$$\delta\Phi_{i(\overset{\circ}{g}\to l)} = \frac{\mu_{il}}{N} + (\psi_l - \psi_{\overset{\circ}{g}})\frac{zF}{N};$$

следовательно,

$$-\mu_{il} + (\psi_{\overset{\circ}{g}} - \psi_l)\,zF = -\delta\Phi_{i(\overset{\circ}{g}\to l)}N = -\Delta\Phi_{hm},$$

где $\Delta\Phi_{hm}$ — изменение термодинамического потенциала при гидратации моля ионов, т. е. по терминологии некоторых авторов — свободная энергия гидратации иона. С другой стороны, согласно (3) изменение термодинамического потенциала системы при одновременном переходе иона и эквивалентного по заряду числа электронов из металла в индиферентный газ:

$$\delta\Phi_{(i+z\omega)} = \mu_{im}\delta n_{im} + \mu_{\omega m}\delta n_{\omega m} + \mu_{i\overset{\circ}{g}}\delta n_{i\overset{\circ}{g}} + \\ + \mu_{\omega \overset{\circ}{g}}\delta n_{\omega \overset{\circ}{g}} + \psi_m\delta z_m + \psi_{\overset{\circ}{g}}\delta z_{\overset{\circ}{g}}.$$

ак как химические потенциалы иона и электрона в индиферентном $\mu_{ig}^{\circ}$ и $\mu_{\omega g}^{\circ}$ равны нулю, а $\delta z_m$ и $\delta z_g^{\circ}$ также равны нулю вследствие временного перехода равного числа зарядов противоположного знака, то

$$\delta\Phi_{(i+z\omega)} = -\mu_{im}\frac{1}{N} - \mu_{\omega m}\frac{z}{N}, \tag{29}$$

$$\delta n_{im} = -\frac{1}{N}, \text{ а } \delta n_{\omega m} = -\frac{z}{N},$$

да

$$-(\mu_{im} + z\mu_{\omega m}) = N\delta\Phi_{(i+z\omega)} = \Delta\Phi_{(i+z\omega)}. \tag{30}$$

Изменение термодинамического потенциала, как известно, не зависит ути, по которому идет процесс, а только от начального и конечного ояния. Вместе с тем в результате последовательного проведения суб- ции металла и ионизации атомов в индиферентном газе мы получим же начальное и конечное состояния, как и в процессе, выражаемом нением (30); следовательно,

$$\Delta\Phi_{(i+z\omega)} = \Delta\Phi_{\sigma m} + \Delta\Phi_{+j}, \tag{31}$$

$\Delta\Phi_{\sigma m}$ и $\Delta\Phi_{+j}$, соответственно, — изменения термодинамического нциала при процессах сублимации и ионизации, отнесенные к одному ю вещества.

Из (30) и (31) следует

$$\mu_{im} + z\mu_{\omega m} = -(\Delta\Phi_{\sigma m} + \Delta\Phi_{+j}). \tag{32}$$

Теперь на основании (27) и (32) мы можем переписать уравнение (23) дующим образом:

$$\varepsilon_{am} = -\frac{\Delta\Phi_{\sigma m} + \Delta\Phi_{+j} + \Delta\Phi_{hm}}{zF}. \tag{33}$$

Величина $\Delta\Phi_{\sigma m}$ (свободная энергия сублимации при постоянном дав- ии) в настоящее время известна для ряда металлов. Величина $\Delta\Phi_{+j}$ жет быть вычислена на основе экспериментальных данных для потен- ла ионизации атома. Нетрудно показать, что $\Delta\Phi_{hm}$ представляет ою так называемую реальную энергию гидратации иона, т. е. вели- у, которую по мнению Ланге, А. Н. Фрумкина и других авторов же можно измерить экспериментальным путем.

В самом деле, согласно (15) уравнение (24) может быть переписано так:

$$d\Phi_{i(g\to l)} = -dA_{i(g\to l)} = (\mu_{il} - \mu_{ig})\,dn_{il} + (\psi_l - \psi_g)\,dz_l. \tag{34}$$

Так как максимальная полезная работа процесса равна сумме всех ов работ, совершенных им, то

$$dA_{i(g\to l)} = dA_x + dA_E, \tag{35}$$

$A_x$ — максимальная полезная химическая работа, $A_E$ — максимальная езная электрическая работа, совершаемая при данном процессе. Все ичины в (34) и (35) абсолютные, поэтому, в частности,

$$(\psi_l - \psi_g)\,dz_l = -dA_E \tag{36}$$

и в случае индиферентного газа

$$(\psi_l - \psi_g^{\circ})\,dz_l = -dA_E. \tag{37}$$

Следовательно,

$$(\psi_l - \psi_g^{\circ})\,\delta z_l = (\psi_l - \psi_g^{\circ})\frac{zF}{N} = -\delta A_E, \tag{38}$$

откуда

$$(\psi_g^\circ - \psi_l)\, zF = N\delta A_E.$$

Обозначим $N\delta A_E = \Delta A_E$. Очевидно, $\Delta A_E$ представляет собой электрическую работу, совершаемую при переходе моля ионов из индиферентного газа в раствор. Теперь мы можем переписать уравнение (27)

$$\Delta\Phi_{hm} = \mu_{tl} - \Delta A_E.$$

Из (40) совершенно ясно, что $\Delta\Phi_{hm}$ — это реальная энергия гидратации, так как согласно определению реальная энергия гидратации в отличие от химической энергии гидратации иона, включает электрическую работу, совершаемую при переходе иона из газа (или вакуума) в раствор*.

## О вычислении абсолютного потенциала неметаллических электродов

Уравнение (33) можно обосновать следующим образом. Очевидно, изменение термодинамического потенциала электрода при электродном процессе

$$\Delta\Phi_e = \Delta\Phi_{\sigma m} + \Delta\Phi_{+j} + \Delta\Phi_{hm}, \qquad (4$$

так как согласно определению при электродном процессе имеет место переход моля $z$ — валентных электронов из металла в раствор и одновременно выход $z$ молей электронов из металла в индиферентный газ, а конечный результат процессов сублимации металла, ионизации атомов металла в индиферентном газе и гидратации образовавшихся ионов (причем электроны остаются в индиферентном газе) совершенно тот же.

Так как согласно (18)

$$\varepsilon_a = -\frac{\Delta\Phi_e}{zF}, \qquad (4$$

то

$$\varepsilon_a = -\frac{\Delta\Phi_{\sigma m} + \Delta\Phi_{+j} + \Delta\Phi_{hm}}{zF}.$$

Необходимо подчеркнуть, что при замене электродного процесса процессами сублимации, ионизации и гидратации при последнем процессе, конечно, имеет место переход ионов через границу раздела фаз газ — раствор, в связи с чем величина $\Delta\Phi_{hm}$ в уравнении (41) означает реальную энергию гидратации иона.

Аналогичным путем легко получить уравнения для вычисления абсолютных электродных потенциалов неметаллических электродов, для чего достаточно заменить электродный процесс термодинамически эквивалентным процессом и подставить соответствующие величины в уравнение (4

Для фторного и хлорного электродов, на которых происходят следующие процессы:

$$F^-_{(aq)} \rightleftarrows \frac{1}{2} F_{2(g)} + \omega_{(g)}^\circ,$$

$$Cl^-_{(aq)} \rightleftarrows \frac{1}{2} Cl_{2(g)} + \omega_{(g)}^\circ, \qquad (4$$

* Необходимо указать, что в первом сообщении [3] мы подобно ряду других авторов [4, 5, 6] пришли к неправильному выводу, что для вычисления электродного потенциала необходимо знать величину химической энергии гидратации иона

лютный электродный потенциал

$$\varepsilon_{ax} = \frac{1}{F}\left(\frac{1}{2}\Delta\Phi_d + \Delta\Phi_{-j} + \Delta\Phi_{hx}\right), \tag{44}$$

$\Delta\Phi_d$ — изменение термодинамического потенциала при диссоциации екул $F_2$ или $Cl_2$ (свободная энергия диссоциации), $\Delta\Phi_{-j}$ — изменение модинамического потенциала при ионизации моля атомов F или Cl соединение электрона), $\Delta\Phi_{hx}$ — изменение термодинамического потен-ла при гидратации ионов $F^-_{(g)}$ или $Cl^-_{(g)}$.

Для бромного электрода, на котором происходит процесс:

$$Br^-_{(aq)} \rightleftarrows \frac{1}{2} Br_{2(l)} + \omega_{(g)}; \tag{45}$$

$$\varepsilon_{ax} = \frac{1}{F}\left(\Delta\Phi_{\sigma x} + \frac{1}{2}\Delta\Phi_d + \Delta\Phi_{-j} + \Delta\Phi_{hx}\right), \tag{46}$$

$\Delta\Phi_{\sigma x}$ — изменение термодинамического потенциала при испарении кого брома. Для иодного электрода, на котором происходит процесс:

$$J^-_{(aq)} \rightleftarrows \frac{1}{2} J_{2(s)} + \omega_{(g)}, \tag{47}$$

$$\varepsilon_{ax} = \frac{1}{F}\left(\Delta\Phi_{\sigma x} + \frac{1}{2}\Delta\Phi_d + \Delta\Phi_{-j} + \Delta\Phi_{hx}\right), \tag{48}$$

$\Delta\Phi_{\sigma x}$ — изменение термодинамического потенциала при сублимации рдого иода. Абсолютный потенциал водородного электрода:

$$\varepsilon_{ax} = \frac{1}{F}\left(\frac{1}{2}\Delta\Phi_d + \Delta\Phi_{+j} + \Delta\Phi_h\right), \tag{49}$$

$\Delta\Phi_d$ — изменение термодинамического потенциала при диссоциации g), $\Delta\Phi_{+j}$ — изменение термодинамического потенциала при ионизации ма H (отрыв электрона), $\Delta\Phi_h$ — изменение термодинамического потен-ла при гидратации иона $H^+_{(g)}$.

В связи с данным выше выводом уравнения (33) и аналогичным водом уравнений для вычисления абсолютного электродного потенциала металлических электродов может возникнуть вопрос о том, почему мы вели в данной работе не только последний вывод уравнения (33), и первый — значительно более сложный. Это объясняется прежде го тем, что в уравнении (33) электродный процесс заменен термодина-чески эквивалентным процессом, в то время как уравнение (23) ображает не эквивалентный процесс, а сам электродный процесс. Поэтому ретическое значение уравнения (23) очевидно, вывод уравнения (23) обходим, и было бы, конечно, неправильно выводить уравне-е (23) из уравнения (33).

## Выводы

1. На основе общего уравнения термодинамического потенциала стемы установлена необходимость введения понятия «электрический тенциал фазы». Например, если система состоит из металла и раствора возможен переход ионов из одной фазы в другую, то электрический тенциал металлической фазы

$$\psi_m = \left(\frac{\partial\Phi}{\partial z_m}\right)_{p,\,T,\,z_l,\,n_{im},\,n_{il}\ldots},$$

е $\Phi$ — термодинамический потенциал системы, $z_m$ — свободный электри-ский заряд металла, $z_l$ — заряд раствора, $n_{im}$ и $n_{il}$ — соответственно сла молей ионов в металле и растворе.

2. Показано, что изменение термодинамического потенциала сист при межфазовых переходах иона и электрона в гальваническом элем определяется следующими уравнениями:

$$\delta\Phi_{i(m\to l)} = (\mu_{il} - \mu_{im})\frac{1}{N} + (\psi_l - \psi_m)\frac{zF}{N},$$

$$\delta\Phi_{\omega(\mathrm{I}\to\mathrm{II})} = (\mu_{\omega\,\mathrm{II}} - \mu_{\omega\,\mathrm{I}})\frac{1}{N} + (\psi_{\mathrm{I}} - \psi_{\mathrm{II}})\frac{F}{N},$$

где $\mu_{il}$ и $\mu_{im}$ — химические потенциалы иона в металле и раств $\mu_{\omega\,\mathrm{I}}$ и $\mu_{\omega\,\mathrm{II}}$ — химические потенциалы электрона в металлах I и $\psi_l$, $\psi_m$, $\psi_{\mathrm{I}}$ и $\psi_{\mathrm{II}}$ — электрические потенциалы соответствующих фаз.

3. Предложено следующее определение процесса, происходящего металлическом электроде: при процессе на отдельном металлическ электроде один $z$ валентный ион переходит из металла в раствор и од временно $z$ электронов выходят из металла в индиферентный газ.

4. При этом определении электродного процесса абсолютный (т модинамический) электродный потенциал металлического электрода:

$$\varepsilon_{am} = \frac{\mu_{il} - \mu_{im} + z\mu_{\omega m}}{zF} + (\psi_g^\circ - \psi_l),$$

где $\psi_g^\circ$ — электрический потенциал индиферентного газа.

5. Показано, что

$$\varepsilon_{am} = -\frac{\Delta\Phi_{\sigma m} + \Delta\Phi_{+j} + \Delta\Phi_{hm}}{zF},$$

где $\Delta\Phi_{\sigma m}$ — изменение термодинамического потенциала при сублиман металла (молярная свободная энергия сублимации), $\Delta\Phi_{+j}$ — свободн энергия ионизации моля атомов в индиферентном газе, $\Delta\Phi_{hm}$ — свободн энергия гидратации ионов («реальная» энергия гидратации). Все ве чины правой части это о уравнения в настоящее время известны и могут быть вычислены на основе экспериментальных данных.

6. Выведены уравнения для вычисления абсолютного электродно потенциала неметаллических электродов: фторного, хлорного, бромно иодного и водородного.

Москва

Поступила
5 VII 1950

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. А. Гуггенгейм, Современная термодинамика, Госхимиздат, 122, 132, 19
E. A. Guggenheim, Journ. Phys. Chem., 33, 842, 1929.
2. E. Lange, Handb. d. Experimentalphysik, XII/2, 274, 1933.
3. Е. А. Каневский, Журн. физ. хим., 22, 1397, 1948.
4. J. M. Bijvoet, Chemisch Weekblad, 37, 689, 1940.
5. Е. Н. Гапон, Журн. физ. хим., 20, 1209, 1946; ДАН СССР, 56, 707, 1947.
6. В. А. Плесков, Успехи химии, 16, 254, 1947.

# ДЕЙСТВИЕ СВЕТА НА НАТРИЙ-БУТАДИЕНОВЫЙ КАУЧУК

*А. Ф. Постовская и А. С. Кузьминский*

ветостарение является одной из основных причин разрушения каучу- и различных резиновых изделий. В связи с этим мы сочли интересным ледовать структурные изменения каучука, происходящие под дейст- света. Известно, что свет не только активирует процесс окисления, казывает и самостоятельное действие на каучук. Пленки каучука ий-бутадиенового и натурального), подвергнутые действию света, ют способность растворяться, а концентрированные растворы (до 10%) зуют гель.

ак, в работе И. И. Жукова, В. А. Комарова и Г. Н. Сибиряковой [1] блучению бензольных растворов тщательно очищенного натрий-бута- ового каучука показано, что под действием света происходит падение ости растворов, затем гелеобразование.

работе по облучению ртутно-кварцевой лампой растворов натураль- каучука И. Г. Соболева [2] показала, что на первых стадиях облуче- наблюдается уменьшение молекулярного веса, который на более глу- х стадиях возрастает. Из этого автор делает вывод, что в результате твия света наряду с реакциями деструкции имеют место и реакции ктурирования. Квантовый выход этих процессов по приближенным четам оказался очень малым ($4—12 \cdot 10^{-4}$), на основании чего автор азывает предположение о том, что изучаемый процесс не является ым.

ейтман [3], изучая фотолиз тщательно очищенного натурального ука в вакууме, наблюдал разложение каучукового углеводорода с лением газообразных продуктов, состоящих на 70% из водорода. Это олило автору сделать заключение относительно разрыва связи угле- — водород в отличие от термического разложения, где происходит цепление углеродной цепи. Однако, как указывает автор, образование образных продуктов является только частичной характеристикой пер- ой диссоци и. Приближенный подсчет квантового выхода (по на- цей энергии) образовавшихся газообразных продуктов составляет $^{-4}$.

ледует отметить, что наиболее существенным недостатком почти всех т в области изучения влияния действия света на каучук является то, в этих работах совершенно не рассматриваются реакции, ведущие ожным структурным изменениям, имеющим место в полимерах. Суще- нным недостатком также является и то, что авторы учитывали энергию ющего света, а не поглощенную энергию, в действительности вызы- щую изменения в полимере.

## Методика проведения эксперимента

Исследование структурных изменений, происходящих в натрий-бутадиеновом мере* под действием света, производилось в высоком вакууме при температуре 25°. мер тщательно очищался от примесей путем двухкратного переосаждения олом из бензольных растворов, затем в условиях вакуума доводился до постоян-

* В дальнейшем тексте под словом «полимер» подразумевается натрий-бутадие- й полимер.

ного веса. Пленки заданного размера получались на поверхности воды. Рамки пленок имели размеры 35×65 мм, толщина пленок 50, 100 и 200 микрон. Бензол, вода, поглощенные пленкой полимера, удалялись в вакууме. Все операции по очистке полимера и получению из него пленок проводились в специальной аппаратуре, исключающей доступ кислорода воздуха.

Очищенный полимер имел следующую характеристику:

Степень ненасыщенности по А. А. Васильеву [4] составляла 92% по отношению к теоретической. Число двойных связей в главной цепи, определенное по метапербензойной кислоты, составляло 32% от их общего количества.

Относительная вязкость 0,3% бензольного раствора, определенная при помощи вискозиметра Оствальда, равнялась 1,8. Общая схема экспериментальной установки для исследования светостарения пленок полимера представлена на рис. 1.

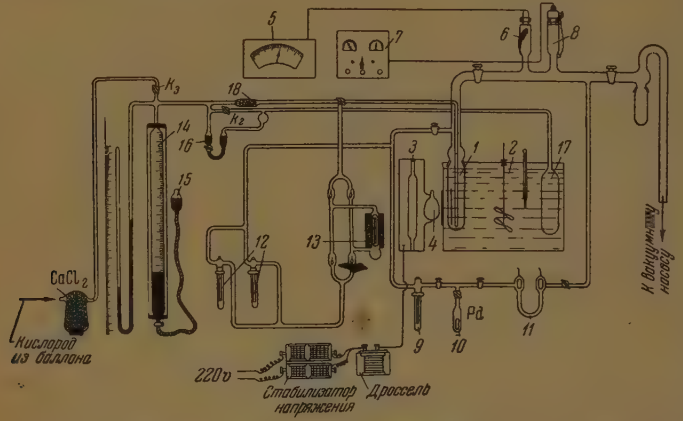



Рис. 1. Схема экспериментальной установки для исследования светостарения каучука

Подготовленная для исследования пленка полимера вставлялась в стеклянный каркас и помещалась в реакционный кварцевый сосуд *1*. Реакционный сосуд (диаметром 48 мм, высотой 210 мм) помещался в жидкостный термостат *2*, снабженный кварцевым стеклом, мешалкой и контактным термометром. Облучение производилось ртутно-кварцевой лампой ПРК-2, *3*, снабженной водяной рубашкой. Световая энергия, излучаемая лампой, концентрировалась на поверхности пленки при помощи кварцевой донной кварцевой колбы *4*, наполненной дестиллированной водой. Измерение давления в системе в пределах от $10^{-1}$ до $10^{-6}$ мм рт. ст. производилось при помощи термопарного вакуумметра *5* и термопарной лампы *6*. Для измерения меньших давлений в пределах от $10^{-4}$ до $10^{-6}$ мм рт. ст. применялся ионизационный вакуумметр *7* и ионизационная лампа *8*.

Для улавливания конденсирующейся (при — 180°) части газообразных продуктов распада полимера служила ловушка *9*, охлаждаемая жидким азотом. Для улавливания водорода из неконденсирующейся (при — 180°) части газообразных продуктов распада полимера служила ловушка *10* с палладиевой жестью. Для качественного обнаружения водорода применялась разрядная трубка *11* с алюминиевыми электродами. Откачка системы производилась диффузионным и форвакуумными насосами (на схеме не показаны). Откачка продолжалась в течение 25—30 час. при комнатной температуре с ловушками, охлаждаемыми жидким азотом, после чего производилась проверка пленки на газоотдачу. Пленка считалась обезгаженной, если после 2 час. не наблюдалось изменения давления в системе. Обезгаженная пленка подвергалась облучению и одновременно производилось измерение количества летучих продуктов в газовой фазе, выделяющихся из пленки полимера.

## Результаты исследования

### Летучие продукты реакции

На рис. 2 приведены результаты, характеризующие выделение в вакуум летучих продуктов в процессе облучения пленок полимера различной толщины. Приводимые в настоящей статье результаты измерений предст

т среднее арифметическое из 4—5 определений, отклонения отдельных деленій от среднего значения составляют 1—2%. Количества выделив-ся газообразных продуктов выражены в г-молях и отнесены к 1 молю мера. Расчет летучих дается на структурную единицу исходного мера («моль»), содержащую одну алифатическую двойную связь. натрий-бутадиенового полимера «моль» равен 54 г.

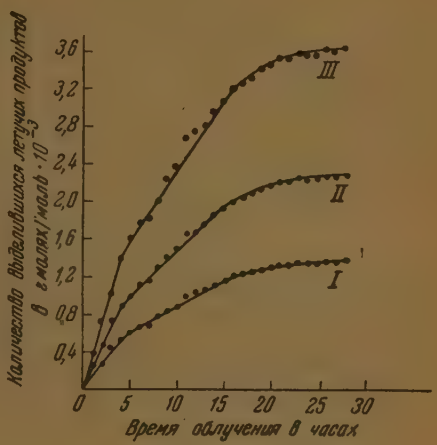



Рис. 2. Кинетика выделения летучих продуктов при облучении пленок полимера различной толщины в вакууме. (*I* — толщина пленки 200 μ, *II* — толщина пленки 100 μ и *III* — толщина пленки 50 μ)

На рис. 2 представлены кривые, описывающие процесс выделения лету-продуктов при облучении, для пленок различной толщины (*I*—200 μ; – 100 μ и *III* — 50 μ). Характерной особенностью этих кривых являет-аличие изгиба в начальных стадиях облучения (4 часа). В дальнейшем ость газовыделения остается постоянной в течение продолжительного юда и начинает падать после длительного времени облучения.

Следует думать, что наличие изгиба на кривой связано с неравномер-распределением лучистой энергии, которая в начальной стадии про-а максимально поглощается внешней поверхностью пленки. В даль-нем, по мере распространения процесса в более глубокие слои пленки, людается снижение скорости реакции. Правильность этого вывода верждается опытами с пленками различной толщины.

Так, кривые *I*, *II* и *III* показывают, что относительное количество образных продуктов при облучении падает с увеличением толщины ки.

Наблюдающееся возрастание давления в системе связано с образова-и летучих продуктов и не является результатом возможной неточности перимента (малая чувствительность измерения, влияние кислорода .). Это утверждение основано на следующих специальных опытах, авленных нами (опыты ставились на пленке толщиной 100 μ, рис. 3, вая *1*).

. На определенной стадии процесса (10 час.) облучение выключали, и е эвакуирования системы пленка снова подвергалась облучению в тече-4 час.

Рис. 3 (кривая *2*) указывает на то, что имеет место полная кинетиче-и воспроизводимость процесса.

2. На определенной стадии реакции (8 час.) в реакционный сосуд вво-ось незначительное количество кислорода, после чего облучение про-калось в течение 7 час. Результаты опытов, представленные на рис. 3 вая *3*), показывают, что после впуска кислорода скорость выделения чих продуктов остается постоянной.

Таким образом, наблюдающееся при облучении полимера выдел летучих продуктов связано с частичным распадом молекул полимера

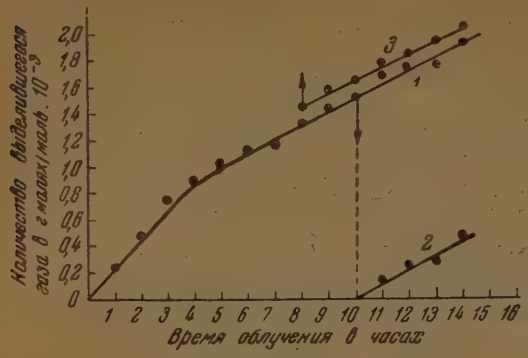



Рис. 3. Кинетика выд ления летучих продукт при облучении плени полимера в вакуу (толщина пленки 100

подтверждается непосредственным анализом состава летучих. Так, б показано, что газообразная часть состоит из 32% метана и 64% водор Состав летучих продуктов определялся методом фракционного сожж над окисью меди в аппарате Лунге.

## Определение квантового выхода при выделении летучих продуктов

Количество энергии, поглощенной пленкой, определялось по разл нию раствора щавелевой кислоты, раствор которой был помещен в ква вую кювету. Кювета устанавливалась в реакционном сосуде позади пле Концентрация щавелевой кислоты равнялась 0,05 $M$/л. Количество о зующих летучих продуктов составляло $2{,}46 \cdot 10^{-4}$ г-моль на моль полим

Количество квантов, поглощенных молем полимера, составляло 1, $\times 10^{-1} \cdot N$, где $N$ — число Авогадро. Квантовый выход составлял $2 \cdot 1$

## Исследование структурных изменений полимера

Исследование пленки полимера после облучения показало, что в произошли существенные структурные изменения:

1. Понизилась растворимость, что видно из рис. 4.

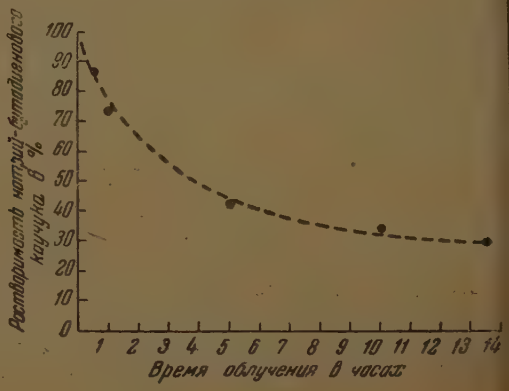



Рис. 4. Изменение растворимости полимера от времени облучения в вакууме

2. Уменьшилась степень ненасыщенности, что видно из рис. 5.
Квантовый выход по изменению ненасыщенности равен 0,73. Данное
ление квантового выхода является заниженным, так как расчет велся
едположении, что вся поглощенная энергия каучуком вызывает изме-
ия в полимере.

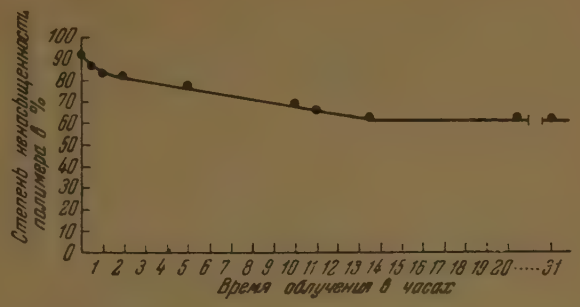



Рис. 5. Изменение ненасыщенности полимера от времени облучения в вакууме

3. Методом инфракрасной спектроскопии было обнаружено, что в про-
е облучения число двойных связей, находящихся в главной цепи,
ньшается значительно быстрее, чем число двойных связей, находящих-
в боковой цепи. Например, после первого часа облучения уменьшение
йных связей в главной цепи составляло 25%, а уменьшение двойных
зей в боковой цепи — 3%. После 13,5 часа облучения в полимере со-
шенно отсутствовали двойные связи в главной цепи, а в боковой цепи
ньшение составляло только 6%.
В то время как число двойных связей в боковой цепи исходного полиме-
оставляет 68%, в главной 32%.
Эти данные показывают, что в процессе облучения в вакууме в полимере
исходят сложные реакции, связанные с образованием радикалов и их
льнейшим превращением.

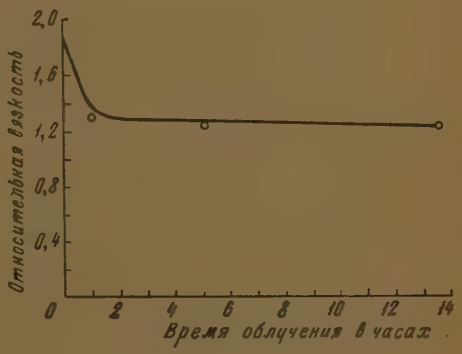



Рис. 6. Изменение относительной вязкости золь-фракции полимера от времени облучения

4. Относительная вязкость золь-фракции (рис. 6) резко изменилась
ечение первого часа облучения, в дальнейшем ее изменения почти не
блюдалось.
Следует думать, что уменьшение вязкости связано с постепенным обо-
щением золь-фракции полимера низкомолекулярными фракциями.

## Выводы

1. Разработана аппаратура и методы исследования действия свет полимеры в высоком вакууме ($10^{-6}$ мм рт. ст.). Точность методов по газ делению и падению ненасыщенности составляет 1—2%.

2. Установлено, что действие ультрафиолетового света на натрий-б диеновый каучук в высоком вакууме вызывает выделение газообраз продуктов. Последние представляют собой две фракции: конденси щуюся при —180° и неконденсирующуюся при этих условиях. Не денсирующаяся часть составляет 85% и состоит из 64% водорода и метана, что позволяет сделать заключение о разрыве связей —С— и —С—Н—.

3. Установлено, что действие света на каучук сопровождается по ненасыщенности. Изменение ненасыщенности происходит преимущест но в главных цепях и лишь в небольшой степени в боковых (известно при термовоздействии наблюдается обратная картина).

4. Произведено измерение световой энергии, поглощаемой каучу и произведен подсчет квантового выхода по газовыделению. Малая в чина квантового выхода ($2 \cdot 10^{-3}$) указывает на нецепную природу проце

5. Уменьшение растворимости у облученного полимера является с ствием взаимодействия свободных радикалов, образующихся как в рез тате разрыва связи —С—Н—, так и разрыва углеродной цепи.

Москва

Поступи
17. VII. 1

## ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Жуков, В. А. Комаров и Г. Н. Сибирякова, Синт. ка № 3, 1935.
2. И. Г. Соболева, Диссертация, Москва, 1949.
3. L. Bateman, Journ. Pol. Science, 2, No 1, 1947.
4. А. А. Васильев, Журн. общ. хим., 17, 923, 1947.

# ВОЗМОЖНОСТИ И УСЛОВИЯХ «ХОЛОДНОГО» ПОЛУЧЕНИЯ КРИСТАЛЛОФОСФОРОВ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНОМ МЕТОДЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИФФУЗИИ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ*

*Ф. Д. Клемент и Н. И. Иванова*

3 работах [1, 2], посвященных разновидности щелочно-галоидных юров, получаемых при сублимации в вакууме исходных препа-в, было установлено, что в ходе возникновения этих «сублимат-юров» имеет место диффузия активатора в решетку основания. Если зование сублимат-фосфоров не сводится к адсорбции активатора из паров во время возгонки, а вызвано диффузией активатора в решетку вания, то роль возгонки заключается лишь в создании сильно диспере-состояния основания и активатора, которое и облегчает диффузию. диспереное состояние можно создать и другими способами, например лением. В таком случае смешение порошков основания и активатора ке должно вести к образованию щелочно-галоидных фосфоров. Соответствующие опыты полностью подтвердили такое предположение Обнаружилось, что достаточно размешать порошок щелочно-галоид-соли с порошком соли активирующего металла, чтобы в ряде случаев всякого добавочного прогрева возник фосфор. При этом условия воз-новения фосфоров подчиняются тем же закономерностям, что и наблю-шиеся при образовании сублимат-фосфоров [2]. Фосфор возникает тем е, чем больше постоянная решетки основания и чем меньше молекула ватора. Однако, так как смешение порошков основания и активатора исходит на воздухе, который оказывает сильное влияние на процессы фузии [3], то температурная граница возникновения заметного ения в этом случае оказывается смещенной в сторону более низких ператур, чем в случае сублимат-фосфоров, получаемых в вакууме. , при смешении CsCl и TlCl возникает сразу же фосфор с большой ростью свечения. Если взять вместо CsCl вещество с более «тесной» еткой, например KCl, то при смешении с тем же активатором TlCl ость свечения получившегося фосфора в первые моменты мала, но пенно со временем она сильно увеличивается, так же как увеличи-ся при прогреве смеси. Если взять в качестве активатора TlJ, моле-а которого значительно больше молекулы TlCl, то с тем же KCl в ка-ве основания фосфор возникает лишь при сильном прогреве, причем ом случае, так же как и у сублимат-фосфора KCl·TlJ, способность ения сохраняется лишь в течение некоторого времени после прогрева, этом теряется, восстанавливаясь при новом прогреве.

Для промежуточных случаев — такие основания, как KBr, KJ или Cl, решетки которых имеют параметры со значением, промежуточным ду значениями параметров решеток KCl и CsCl, и условия возникно-ия характеризуются промежуточными значениями скорости нараста-

---

* Часть материала данной статьи докладывалась на научной сессии Ленинград-о университета 8 января 1947 г. Тезисы доклада опубликованы в брошюре «Ленин-ский государственный университет. Научная сессия 1946 г. Тезисы докладов по ции физических наук. Изд. ЛГУ, 1946».

ния яркости или температуры необходимого прогрева. То же наблюдает если активатором взять TlBr, молекула которого имеет размеры, проме точные между TlCl и TlJ.

Как и следовало ожидать, на процесс образования фосфоров при шении порошков влияют и чисто механические условия. Так, спе размельченности и размешанности порошков определяет площадь со косновения, через которую идет диффузия. Растирание в ступке уже шанных порошков приводит к дальнейшему раздроблению и перемеш нию кристалликов и повышению температуры смеси вследствие тре Вместе с тем, даже тщательное растирание, которое значительно ус ряет процесс нарастания полной яркости свечения, соответствует л небольшому нагреву, так как последующий прогрев растертой смеси 50—60° дает дальнейшее усиление яркости свечения.

Отметим также, что на процессы диффузии оказывает влияние ат сферная влага. В случае гигроскопичности используемых солей пове ность кристалликов основания может оказаться смоченной раство активатора. Содержащаяся в таком растворе молекулярно- и ио дисперсная фаза активатора может в некоторых случаях значител легче диффундировать в основание, чем в условиях сухой смеси основа и активатора. Вместе с тем специальными опытами было показано, процессы возникновения фосфоров при «холодной диффузии» имеют ме и с абсолютно сухими препаратами (возгонка соприкасающихся сл основания и активатора в вакууме).

Было установлено, что существенную роль для возможности диффу активатора в основание играет летучесть обоих компонентов. Возможно внедрения в решетку посторонней частицы зависит, в частности, от связей между элементами решетки. Удобным практическим критер для оценки этих сил является температура плавления и летучесть ве ства. Чем более летуче основание, тем легче внедряется в него активат С другой стороны, и активатор должен быть достаточно летуч. Диффу дирует вещество лишь в молекулярно- (или ионно-) дисперсной фа Поэтому для возможности диффузии нужна некоторая концентрация с бодных частиц активатора, т. е. определенная упругость его паров. Конеч эта упругость в присутствии среды, в которую идет диффузия, не та, над чистой твердой фазой активатора. Однако совершенно очевидно, чем более летуч активатор, тем больше при данной температуре конце трация молекулярно-дисперсной фазы активатора и тем интенсив идет процесс диффузии.

Явление возникновения фосфоров при смешении, т. е. при прост соприкосновении основания и активатора, без всякого прогрева, пр ставляет несомненно принципиальный, а также и практический интер Этим явлением демонстрируется возможность «холодного» получения фо форов, чем опровергается утверждение некоторых авторов, наприме Гильша [4], Зейтца [5] и др., что высокая температура является обязате ным условием возникновения фосфоров. Сам метод холодного получен фосфоров открывает новые возможности для изучения процесса возни новения фосфоров, так как в этом случае детали процесса не маскируют различными побочными явлениями, развивающимися при высокой те пературе. При этом методе в чистом виде выступают явления диффуз активатора в основание, что оправдывает, в известной степени, терм «диффузионные фосфоры», которым мы в дальнейшем будем пользоват в отношении фосфоров, возникающих при смешении порошков. Конечн этот термин нужно рассматривать, как условный, так как явления дифф зии имеют место и в других типах фосфоров.

С практической точки зрения существенно отметить, что метод пол чения фосфоров смешением порошков основания и активатора являет самым простым из всех известных способов получения фосфоров. Яркост получающихся таким способом фосфоров в некоторых случаях настоль

ка, что ими можно пользоваться не только для исследовательских, для технических целей, а также для простых и удобных демонстраций. Явления люминесценции, возникающие при диффузии, могут быть льзованы как своеобразный метод исследования явлений диффузии ердых телах. Любопытной иллюстрацией этих возможностей является ующий проделанный нами опыт. К поверхности раскола монокристалла была прижата пластинка металлического таллия. После трехдневного ания при комнатной температуре кристалл KCl и таллий были разъеди- и кристалл был испробован на свечение. Поверхность KCl, соприка- аяся с таллием, обнаружила яркую люминесценцию, характерную фосфора KCl·Tl.

Интересные возможности были обнаружены также при исследовании одами люминесценции различных химических реакций в твердой фазе, занных, как известно, также с процессами диффузии.

Спектральные свойства и длительность свечения «диффузионных» форов подчиняются тем же закономерностям, что и сублимат-фосфоров. подтверждает их общую «диффузионную» природу.

Описываемое явление было установлено на щелочно-галоидных осно- ниях. Ввиду того интереса, который представляло обнаруженное явление исследования условий возникновения фосфоров, была поставлена ча распространить изучение этого явления и на другие объекты. соответствии с развиваемой точкой зрения можно было думать, что со ли теми веществами, которые вообще могут служить материалом фосфоров и в которых достаточно легко идут процессы диффузии, жно получить фосфоры и простым смешением основания и активатора. этом необходимость или ненужность прогрева и температура этого грева должны определяться, в первую очередь, условиями диффузии иватора в решетку основания. «Холодное» получение фосфора должно ь возможно во всех тех случаях, когда решетка основания достаточно осторна» с геометрической точки зрения или характеризуется слабыми ами связи с точки зрения динамической.

В качестве объектов, на которых должно было быть проведено даль- шее выяснение этих вопросов, были выбраны галоидные соли металлов рой группы. Во-первых, они достаточно легкоплавки и летучи; во- рых, до сих пор были изучены лишь единичные фосфоры из этих осно- ий. Всего было исследовано 40 разных систем, в которых варьировались иваторы при фиксированном основании, основания при фиксирован- активаторе. В частности, варьировались анионы основания при фик- ованных катионах, и наоборот. Выяснялось также, как влияет на про- с возникновения фосфора анион активатора. Испробованы были в ка- тве оснований все галоидные соли бария и кадмия, а также хлористые и ряда: кальций, стронций, барий. Активаторами служили различные и Mn, Cu, Ag, Au, Tl, Pb. Подробное изложение этих опытов см. [6].

Результаты этих опытов позволяют сделать ряд интересных заключений. ло установлено, что галогениды элементов второй группы достаточно ко образуют фосфоры при непосредственном смешивании их с акти- тором. В некоторых случаях свечение появлялось сразу после шения без всякого дополнительного прогрева. Это наблюдалось на их системах, как $CdJ_2 + PbCl_2$; $BaCl_2 + CuCl$; $SrCl_2 + CuCl$; $BaBr_2 +$ Cl; $BaCl_2$ (обезвоженный) + TlCl; $BaBr_2$ (обезвоженный) + TlCl; $SrCl_2$езвоженный) + TlCl.

В таких системах, как $BaCl_2 + PbF_2$; $BaBr_2 + PbF_2$; $CdBr_2 + PbCl_2$, особность свечения возникала через некоторое время после смешения, и простом лежании смеси. Большинство фосфоров требовало легкого грева (ниже 300° С). Труднее всего возникали фосфоры с фтористыми ями, требовавшими более высокого прогрева.

Некоторые из полученных фосфоров давали очень интенсивное све- ние, сравнимое по яркости со свечением щелочно-галоидных фосфоров.

Особо яркое свечение наблюдалось у $CaCl_2$; $SrCl_2$ и $BaCl_2$ с Tl и Cu, $CdBr_2$ и $CdCl_2$ с Mn, у $CdJ_2$ с Pb. Также яркие фосфоры дают TlCl с другими галогенидами кальция, стронция и бария, а также Pb с разными галогенидами этих металлов. Mn и Hg дают с галогенидами Ca, Sr и Ba лишь очень слабо светящиеся фосфоры. Bi, повидимому, совсем не активирует их.

Почти у всех испробованных систем отсутствует непосредственно наблюдаемое послесвечение. Незначительной продолжительности послесвечение отмечено лишь у галогенидов кадмия с Mn и Pb в качестве активатора.

Наряду с такими чисто качественными наблюдениями определялась температура минимального прогрева, необходимого для появления свечения в тех случаях, когда без прогрева оно не возникало. Опыты проводились следующим образом.

Растертые предварительно в ступке порошки основания и активатора смешивались и пробовались на свечение. Если оно не возникало, смесь подвергалась пятиминутному прогреву, охлаждалась и вновь пробовалась на свечение. Температура таких пробных прогревов поднималась интервалами в 50°, пока не обнаруживалось свечение. При возникновении свечения опыт повторялся с новой порцией смеси, причем в той области температур, в которой возникал фосфор, новый прогрев производился с интервалами в 5—10°. В исходной смеси активатор брался в количестве 2 моль %. В тех случаях когда свечение не возникало, пробовались и меньшие концентрации активатора, чтобы исключить возможность концентрационного тушения свечения. Свечение пробовалось при возбуждении светом конденсированной электрической искры с железными электродами. Возбуждающая область спектра выделялась при помощи фокального монохроматора с кварцевой линзой.

Сперва был взят ряд оснований с фиксированным анионом, в котором варьировался катион. Результаты приводятся в табл. 1, в которой даны температуры прогрева в °C, необходимого для появления свечения у смеси порошков основания и активатора.

Таблица 1

| Основание (безводные соли) | Активатор | | |
|---|---|---|---|
| | CuCl | TlCl | $PbCl_2$ |
| $BaCl_2$ | Без прогрева возникает яркое свечение | Без прогрева | 70° |
| $SrCl_2$ | Без прогрева возникает слабое свечение | Без прогрева | 90° |
| $CaCl_2$ | 180° | 300° | 350° |

Как известно, размеры ионов уменьшаются при переходе от Ba к Sr и к Ca. Соответственно уменьшаются и постоянные решеток, а силы связи между ионами решетки увеличиваются. Мы видим, что чем «теснее» решетка и чем больше силы связи в ней, тем труднее возникает фосфор (тем более высокая температура нужна для его возникновения). Это определяется, в первую очередь, тем, что в «тесной» и прочной решетке труднее идет диффузия активатора, являющаяся первым этапом в возникновении фосфора. Эта закономерность воспроизводится для различных активаторов.

Вместе с тем представлялось интересным выяснить также зависимость условий возникновения фосфоров от аниона основания. Известны работы

е и его сотрудников по влиянию радиусов ионов основания и активатора на возникновение фосфора. Тиде и Вейс [7] утверждают, что температура возникновения фосфора зависит только от катиона и не меняется при изменении аниона основания. При этом они исходят из представления, что ион активатора встраивается в решетке в пустой узел, свободный от иона решетки, и, следовательно, размеры «пустого» места определяются радиусом именно катиона.

Вопрос о том, как влияет характер встройки активатора (внедрение в междуузелье или замещение иона в узле), т. е. какую роль играет изоморфизм в температурных условиях возникновения фосфора, в данной работе мы не рассматриваем. Но если, как мы полагаем, температура возникновения фосфора связана на первом этапе с условиями проникновения, т. е. диффузии активатора в решетку, то вопреки Тиде должен сказываться и ионный радиус аниона. Для условий диффузии существенны силы связи между ионами и постоянная решетки, т. е., приближенно, сумма радиусов катиона и аниона.

Нами были проделаны соответствующие опыты с разными галоидными солями кадмия и бария. При фиксированном катионе основания варьировались различные анионы. Результаты приводятся в табл. 2.

Таблица 2

| Основание (безводные соли) | Активатор | | Основание (безводные соли) | Активатор | |
|---|---|---|---|---|---|
| | $PbCl_2$ | $MnCl_2$ | | $PbCl_2$ | $TlCl$ |
| $CdJ_2$ | Без прогрева | 130° | $BaJ_2$ | — | — |
| $CdBr_2$ | 50° | 120° | $BaBr_2$ | 140° | Без прогрева |
| $CdCl_2$ | 290° | 260° | $BaCl_2$ | 70° | Без прогрева |
| $CdF_2$ | Не возникает вообще | 580° | $BaF_2$ | 400° | До 500° не возникает |

Таким образом, Тиде не прав: анион основания существенно сказывается на условиях возникновения фосфора. Размеры анионов, как и постоянные решетки, уменьшаются при переходе от J к F. И в данном случае мы обнаруживаем, что чем меньше анион, т. е., чем «теснее» решетка, тем труднее возникает фосфор. Отдельные отклонения от такой закономерности объясняются тем, что в некоторых случаях при замене аниона меняется не только постоянная решетки, но и самый тип решетки (например, при переходе от $CdJ_2$ и $CdBr_2$ и от $BaBr_2$ и $BaCl_2$).

Отметим некоторые частности. Система $CdBr_2 + PbCl_2$ дает фосфор только в результате прогрева при 50° С, но и без прогрева при простом нагревании в течение 5—6 час. В случае $CdF_2 + PbCl_2$ при нагреве до 320° С свечение не возникало, выше 320° С состав чернеет. Фосфоры с $BaJ_2$ не изготовлялись, так как $BaJ_2$ при прогреве легко разлагается, выделяя J.

Интересно отметить также влияние кристаллизационной воды в кристалле, которая вносит изменения в структуру решетки, меняя тем самым и условия возникновения фосфоров. Характер этих изменений различен у разных солей (см. табл. 3).

Такие основания, как $BaBr_2$, $BaCl_2$, $SrCl_2$, взятые в виде водных кристаллов, образуют фосфоры с бо́льшими трудностями, чем в виде безводных солей. В частности, с $PbCl_2$ водные кристаллы этих веществ вообще не образуют фосфоров. Температура их образования, очевидно,

Таблица

| | $BaBr_2 + TlCl$ | $BaCl_2 + TlCl$ | $SrCl_2 + TlCl$ | $CdBr_2 + MnCl_2$ | $CdCl_2 + M$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Основание с кристаллизационной водой | 80° | 50° | 90° | 50° | 70° |
| Обезвоженное основание | Без прогрева | Без прогрева | Без прогрева | 120° | 200° |

выше температуры удаления кристаллизационной воды ($BaCl_2$ тер воду при 100° С, $SrCl_2$ и $BaBr_2$— при 80—90° С). Сразу же после удален кристаллизационной воды возникают соответствующие фосфоры, так к безводные кристаллы могут активироваться и при более низкой тем ратуре. При хранении этих фосфоров на воздухе способность свечен через некоторое время исчезает, а именно: у $BaCl_2 + PbCl_2$ — через сут у $BaBr_2 + PbCl_2$— через 2 часа, у $SrCl_2 + PbCl_2$ — через 5 час. Взвеш вание показало, что за это время возвращается примерно половина криста лизационной воды. Можно было думать, что водные кристаллы названн солей вообще не могут давать фосфоров со свинцом. Однако оказалос что системы $BaCl_2 \cdot 2H_2O + PbF_2$, а также $BaBr_2 \cdot 2H_2O + PbF_2$ легко да фосфоры уже при простом лежании на воздухе. Здесь мы соприкасаем с ролью анпона активатора, которая рассматривается ниже.

У таких оснований, как $CdBr_2$ и $CdCl_2$, соотношение обратное: лег возникают фосфоры с водными кристаллами. Свечение фосфоров с этим основаниями сохраняется без изменения интенсивности даже после мног месячного лежания на воздухе (при активации как солями Mn, так солями Pb).

Отметим еще особенности поведения такого гигроскопического основ ния, как $CaCl_2$, который в сухом состоянии требует сравнительно высоко прогрева для образования фосфора с TlCl и $PbCl_2$ (табл. 1). Во влажно воздухе это основание с теми же активаторами дает фосфор без всяко прогрева, при простом лежании в течение нескольких минут. При это $CaCl_2$ быстро набирает влагу из воздуха. Можно думать, что светитс образующийся на поверхности основания раствор, так как спектр свеч ния несколько отличается от спектра свечения сухого препарата.

Перейдем к опытам с зависимостью температуры появления свечени от характера активатора.

При фиксированном основании ($BaCl_2$) был взят ряд активаторов, образо ванный родственными металлами, отличающимися своими ионными ради усами (CuCl, AgCl, AuCl). Результаты приводятся в табл. 4.

Таким образом отмечается резкая зависимость условий возникновени от размеров частицы активатора. Увеличение размеров ведет к тому, чт

Таблица 4

| Основание | Активаторы | | |
|---|---|---|---|
| | CuCl | AgCl | AuCl |
| $BaCl_2$ | Возникает без прогрева | 380° | Не возникает при прогреве до 1000° |

никновение фосфора сильно затрудняется (ионные радиусы увеличи-
тся в направлении от Cu к Au).

Вместе с тем интересно было проследить, как влияет на условия воз-
новения анион активатора. Результаты соответствующих опытов,
деланных с солями Cu и Ag в $BaCl_2$, как основании, приведены в табл. 5

Таблица 5

| ер | CuCl | CuJ | $CuBr_2$ | $Cu(NO_3)_2$ | $CuSO_4$ | AgCl | $AgNO_3$ | $Ag_3PO_4$ | AgJ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Без прогрева (яркое свечение) | Без прогрева (слабое свечение) | 50 | 80 | 80 | 380 | 380 | 380 | 490 |

Данные этой таблицы показывают, что анион активатора несомненно
яет на условия возникновения фосфора, но вместе с тем эти условия
еделяются не только размерами молекулы активатора. С одной стороны
видим, что крупные молекулы диффундируют с бо́льшим трудом
д CuCl, CuJ, $CuBr_2$, $Cu(NO_3)_2$; переход от AgCl и AgJ). Это свидетель-
ует о том, что, по крайней мере, на первом этапе в решетку основания
иватор диффундирует в виде молекулы. С другой стороны, обнаружи-
тся независимость от аниона у молекул, которые отнюдь не могут
сматриваться как молекулы одинакового размера (AgCl, $AgNO_3$,
$PO_4$).

Усложнения в ходе температуры могут вызываться несколькими об-
ятельствами. Можно было бы предположить, что процессу диффузии
ествуют диссоциация молекулы активатора на ионы и что активатор
ффундирует в решетку основания в виде ионов. Тогда различие в темпе-
турах возникновения фосфоров можно было бы отнести за счет различия
ергии диссоциации разных соединений данного металла-активатора.
нако это предположение нужно отбросить, так как энергия диссоциации
аком ряду, как TlCl, TlBr и TlJ, уменьшается при переходе в направ-
ии Cl→Br→J, а температура необходимого нагрева при перемещении
том направлении увеличивается [2].

В ряде случаев может идти реакция обменного разложения такого
па: $BaCl_2+2AgNO_3 = 2AgCl+Ba(NO_3)_2$. В результате такой реакции
есто $AgNO_3$ будет возникать AgCl. Естественно, что температура воз-
новения фосфора с $AgNO_3$ будет та же, что и с AgCl. Подобные реакции
твердой фазе особенно легко наблюдать, когда в ходе реакции меняется
раска вещества. Так, в данной работе наблюдались реакции:

1) $BaBr_2+2CuCl = CuBr_2+BaCl_2+Cu$ ($CuBr_2$ — черновато-корич-
вого цвета).

2) Фосфор $BaCl_2+CuJ$ через сутки становится розовато-коричневым,
о свидетельствует, повидимому, о реакции $BaCl_2+2CuJ = BaJ_2+$
$2CuCl$ ($BaJ_2$ на воздухе легко гидролизуется с выделением свободного
да).

3) $CdJ_2+PbCl_2=CdCl_2+PbJ_2$ (появление ярко желтой окраски $PbJ_2$).
одобные реакции при различии анионов основания и активатора могут
ъяснить также отклонения от закономерного хода температуры в табл. 2.

Вопрос о роли температурных условий для других сторон процесса
зникновения фосфора (например, перевод аморфного основания в
исталлическое состояние или перевод основания из одной кристалли-
ческой модификации в другую), в этой статье мы не рассматриваем.

В рамках данной статьи мы ограничиваемся установлением того осн ного факта, что кристаллические фосфоры в ряде случаев могут быть по чены простым смешением порошков основания и активатора без како либо прогрева. Условиями такой возможности являются, в перв очередь, условия, благоприятствующие «холодной» диффузии активат в решетку основания (благоприятное соотношение геометрических па метров и малая энергия связи в решетках обоих компонентов). Отклоне от этих условий ведет к необходимости прогрева — тем большего, ч менее благоприятны эти условия.

Можно с уверенностью предсказать, что «холодное» получение фосфор возможно не только с уже испробованными веществами, но и со всем которые отвечают названным условиям и вообще способны давать люм несцирующие системы.

«Холодное» изготовление кристаллофосфоров возможно также в т случае, если твердый раствор «основание плюс активатор» получает непосредственно из молекулярно-дисперсных фаз обоих компоненто например при осаждении из смешанного водного раствора. Выпадающ осадок во многих случаях может быть готовым фосфором. На этом осн вано получение так называемых фосфоров Видемана. Однако в некоторы случаях и при этой методике требуется дополнительный прогрев осадк Ряд авторов, например Прингсгейм [8], Н. Ф. Жиров [9], объясняют необх димость этого прогрева тем, что осадок может быть аморфным и его на перевести в кристаллическое состояние, а также тем, что осадок на высушить. Эти соображения действительно существенны. Но часто допо нительный прогрев нужен и в таких случаях, когда выпадает осадо заведомо кристаллический, причем температура необходимого прогре намного превышает температуру, достаточную для высушивания. Де заключается в том, что выпадающий из раствора осадок будет готовы фосфором, в котором частицы активатора включены в кристаллики осн вания, лишь в том случае, если основание и активатор изоморфны. В пр тивном случае оба компонента раствора выпадут раздельно, и тог получение фосфора из смеси двух осадков будет подчиняться тем же законо мерностям, что и получение фосфоров из смеси порошков основания и акт ватора. Нагрев будет необходим тогда, когда диффузия активатора в р шетку основания невозможна при обычной температуре в соответстви с рассмотренными выше условиями.

Само собой разумеется, что термин «холодный» в данной статье является условным и отражает лишь тот факт, что комнатная температура значи тельно ниже температур, обычно применяемых при изготовлении фосфоро Несомненно, что для каждой из систем, дающих фосфор уже при комнат ной температуре, существует своя более низкая температура, при которо фосфор возникать не будет *.

Интересно отметить, что в одной из своих работ Кутцельниг [10 наблюдал возникновение фосфора при растирании $CdJ_2$ с $PbJ_2$. Однак этот автор прошел мимо явления и выразил лишь удивление по поводу того, что растирание, разрушающее ленардовские фосфоры, способн также создать фосфор.

В 1948 г. опубликовали работу о возможности получения щелочно галоидных таллиевых фосфоров растиранием исходных препаратов Гир шлаф и Прингсгейм [11]. Хотя эти авторы и отметили данный факт ка новый метод изготовления щелочно-галоидных фосфоров, но не оценил его широкой общности и совершенно не выяснили условий, в которых воз можно подобное явление. Вместе с тем существенно отметить, что в Совет ском Союзе факт возможности «холодного» получения фосфоров во все

* Вопрос о темпертурных условиях изготовления фосфоров с активаторами н следует смешивать с возникновением способности светиться у многих чистых вещес при низких температурах.

физическом значении установлен уже в 1942 г. [1], и с тех пор метод лодной» диффузии использован в серии исследований, выполненных аборатории люминесценции Ленинградского университета [12, 13, 6]. Относящиеся к рассматриваемому явлению вопросы излагаются и ужданются в ряде наших публикаций [2, 14, 3], однако Гиршлафу Прингсгейму эти работы остались, повидимому, неизвестными.

## Выводы

В работе устанавливается возможность «холодного» получения кристалфосфоров при простом смешении порошков основания и активатора и выяются условия, при которых возможен такой процесс. Показано, что пературные условия возникновения фосфоров определяются, в первую редь, условиями диффузии активатора в основание (отношением георических параметров элементов основания и активатора и силами свямежду частицами решетки). Продемонстрирована возможность использования люминесценции в качестве метода изучения диффузии в твердых ах. Явление изучено на галоидных солях щелочных и щелочноельных металлов (и Cd) в качестве основания и галоидных солях Tl, , Mn, Cu и Ag в качестве активаторов.

Государственный университет
им. Жданова
Физический институт
Ленинград

Поступила
8.IX.1950

## ЛИТЕРАТУРА

Ф. Д. Клемент, Диссертация, ЛГУ, 1942.
Ф. Д. Клемент, ДАН СССР, 46, 295, 1945.
Ф. Д. Клемент, Журн. физ. хим., 21, 563, 1947.
R. Hilsch, Proc. Phys. Soc., L., 49, 40, 1937.
F. Seitz, Trans. Farad. Soc., 35, 74, 1939.
Н. И. Иванова, О диффузионных фосфорах с галогенидами металлов II группы в качестве оснований, Дипломная работа, ЛГУ, 1947.
E. Tiede u. E. Weiss. Chem. Ber., 65, 364, 1932.
P. Pringsheim, Fluorescenz. u. Phosphorescens, 1928, стр. 308.
Н. Ф Жиров, Люминофоры, 1940, стр. 319.
A. Kutzelnigg, Angew. Chem. 49, 267, 1936.
E. Hirschlaff a. P. Pringsheim, Journ. Chem. Phys. 16, 241, 1948.
О. В. Фиалковская, Диссертация, ЛГУ, 1944.
Н. Н. Прибыткова, Спектральный метод исследования диффузии активатора в щелочно-галоидных фосфорах, дипломная работа, ЛГУ, 1945.
Ф. Д. Клемент, Вестн. Ленинградского университета, № 4—5, 38, 1946.

# ТАБЛИЦЫ ФУНКЦИЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ ГЕТЕРОДИНАМИЧЕСК СТРУКТУР

*Н. А. Черноплеков*

Предлагаемые таблицы функций теплоемкости рассчитаны мной д облегчения решения вопросов о строении цепных и слоистых структур основе квантовой теории теплоемкости гетеродинамических структу разработанной В. В. Тарасовым.

Опубликованные в работах В. В. Тарасова [1, 2] таблицы имеют т существенный недостаток, что значения основных функций, т. е. функц

$$C_1 = 6R\left(\frac{T}{\theta_1}\right)\int\limits_0^{\theta_1/T}\frac{x\,dx}{e^x-1} - 3R\left(\frac{\theta_1}{T}\right)\left[\exp\frac{\theta_1}{T}-1\right]^{-1}$$

для невзаимодействующих цепей и функции

$$C_2 = 18R\left(\frac{T}{\theta_2}\right)^2\int\limits_0^{\theta_2/T}\frac{x^2\,dx}{e^x-1} - 6R\left(\frac{\theta_2}{T}\right)\left[\exp\frac{\theta_2}{T}-1\right]^{-1}$$

для невзаимодействующих слоев, даются через слишком больш ие инте валы аргумента $x = \frac{\theta}{T}$. Позднее В. В. Тарасовым была дана более полн теория теплоемкости гетеродинамических структур, учитывающая влиян взаимодействия между цепями и между слоями [3, 4]. Температурная з висимость теплоемкости структур, состоящих из атомных цепей, наприм из цепей главных валентностей, и обладающих боковым вза имодействи между ними, определяется через две характеристические те мпературы $\theta_1$— характеристическую температуру цепи, рассматриваемо й как лине ный континуум, и $\theta_3$— характеристическую температуру трехмерно континуума, состоящего из цепей, причем всегда $\theta_1 > \theta_3$.

Получаемое при этом уравнение для температурной завис имости тепл емкости $C_{1(3)}$ гетеродинамических структур, состоящих из взаимодейс вующих цепей, имеет вид:

$$C_{1\,(3)} = D_1\left(\frac{\theta_1}{T}\right) - \frac{\theta_3}{\theta_1}\left[D_1\left(\frac{\theta_3}{T}\right) - D_3\left(\frac{\theta_3}{T}\right)\right], \quad ($$

где $D_1$— символ функции теплоемкости линейного континуума (1) при зн чениях параметра $\theta_1$ и $\theta_3$, $D_3$— символ функции Дебая.

Для температурной зависимости теплоемкости гетеродин амически структур, состоящих из взаимодействующих слоев, согласно В. В. Тар сову [3], имеем

$$C_{2\,(3)} = D_2\left(\frac{\theta_2}{T}\right) - \left(\frac{\theta_3}{\theta_2}\right)^2\left[D_2\left(\frac{\theta_3}{T}\right) - D_3\left(\frac{\theta_3}{T}\right)\right], \quad ($$

где $D_2$— символ функции теплоемкости для двумерного конти нуума ( при значениях параметра $\theta_2$ и $\theta_3$, $D_3$— символ функции Дебая.

Таблица 1

**температура. $\theta_1$ — характеристическая температура цепи как линейного континуума. $\theta_3$ — характеристическая температура трехмерного континуума, состоящего из цепей**

| $T/\theta_1$ | $\theta_3/\theta_1$ | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0,00 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 0,9 | 1,0 |
| ∞ | 5,958 | | | | | | | | | | 5,958 |
| 100 | 5,955 | | | | | | | | | | 5,954 |
| 10 | 5,953 | | | | | | | | | | 5,95 |
| 5,0 | 5,938 | | | | | | | | | | 5,94 |
| 2,5 | 5,910 | | | | | | | | 5,910 | 5,910 | 5,91 |
| 1,667 | 5,886 | | | | | | 5,886 | 5,886 | 5,880 | 5,867 | 5,85 |
| 1,250 | 5,846 | | | | | 5,846 | 5,841 | 5,828 | 5,811 | 5,792 | 5,77 |
| 1,000 | 5,793 | | | | 5,793 | 5,784 | 5,771 | 5,754 | 5,732 | 5,703 | 5,67 |
| 0,9091 | 5,774 | | | | 5,773 | 5,763 | 5,745 | 5,725 | 5,700 | 5,669 | 5,61 |
| 0,8333 | 5,726 | | | | 5,721 | 5,708 | 5,690 | 5,679 | 5,638 | 5,591 | 5,55 |
| 0,7692 | 5,695 | | | | 5,687 | 5,672 | 5,652 | 5,620 | 5,584 | 5,540 | 5,48 |
| 0,7143 | 5,651 | | | 5,651 | 5,641 | 5,623 | 5,611 | 5,566 | 5,507 | 5,471 | 5,41 |
| 0,6667 | 5,618 | | | 5,617 | 5,604 | 5,585 | 5,572 | 5,517 | 5,477 | 5,417 | 5,34 |
| 0,6250 | 5,566 | | | 5,562 | 5,549 | 5,528 | 5,500 | 5,450 | 5,406 | 5,341 | 5,26 |
| 0,5882 | 5,517 | | | 5,511 | 5,496 | 5,475 | 5,442 | 5,391 | 5,333 | 5,261 | 5,18 |
| 0,5556 | 5,472 | | | 5,465 | 5,448 | 5,422 | 5,379 | 5,332 | 5,272 | 5,193 | 5,09 |
| 0,5263 | 5,421 | | 5,368 | 5,413 | 5,394 | 5,368 | 5,322 | 5,263 | 5,193 | 5,115 | 5,01 |
| 0,5000 | 5,368 | | 5,319 | 5,357 | 5,338 | 5,307 | 5,262 | 5,199 | 5,123 | 5,026 | 4,918 |
| 0,4762 | 5,319 | | 5,260 | 5,306 | 5,287 | 5,254 | 5,205 | 5,130 | 5,054 | 4,959 | 4,83 |
| 0,4545 | 5,261 | | 5,207 | 5,247 | 5,224 | 5,189 | 5,128 | 5,058 | 4,965 | 4,856 | 4,74 |
| 0,4348 | 5,208 | | 5,150 | 5,192 | 5,167 | 5,126 | 5,067 | 4,991 | 4,892 | 4,785 | 4,64 |
| 0,4167 | 5,152 | | 5,089 | 5,134 | 5,108 | 5,064 | 5,008 | 4,921 | 4,816 | 4,687 | 4,54 |
| 0,4000 | 5,093 | | 5,034 | 5,073 | 5,044 | 4,999 | 4,926 | 4,848 | 4,733 | 4,601 | 4,45 |
| 0,3846 | 5,038 | | 4,966 | 5,016 | 4,982 | 4,932 | 4,861 | 4,772 | 4,646 | 4,516 | 4,35 |
| 0,3704 | 4,970 | | 4,911 | 4,947 | 4,912 | 4,855 | 4,781 | 4,690 | 4,566 | 4,416 | 4,25 |
| 0,3571 | 4,916 | | 4,859 | 4,891 | 4,845 | 4,796 | 4,715 | 4,597 | 4,484 | 4,331 | 4,15 |
| 0,3448 | 4,865 | | 4,784 | 4,838 | 4,797 | 4,737 | 4,649 | 4,544 | 4,391 | 4,244 | 4,05 |
| 0,3333 | 4,791 | | 4,725 | 4,761 | 4,721 | 4,653 | 4,572 | 4,449 | 4,301 | 4,143 | 3,948 |
| 0,3226 | 4,733 | | 4,651 | 4,702 | 4,657 | 4,588 | 4,493 | 4,376 | 4,225 | 4,049 | 3,85 |
| 0,3125 | 4,660 | | 4,591 | 4,623 | 4,579 | 4,507 | 4,408 | 4,292 | 4,124 | 3,940 | 3,75 |
| 0,3030 | 4,601 | | 4,530 | 4,565 | 4,518 | 4,449 | 4,343 | 4,212 | 4,041 | 3,849 | 3,65 |
| 0,2941 | 4,540 | | 4,470 | 4,501 | 4,453 | 4,372 | 4,255 | 4,120 | 3,950 | 3,766 | 3,56 |
| 0,2857 | 4,481 | | 4,404 | 4,438 | 4,394 | 4,301 | 4,187 | 4,047 | 3,868 | 3,671 | 3,46 |
| 0,2778 | 4,416 | | 4,346 | 4,369 | 4,316 | 4,240 | 4,110 | 3,961 | 3,776 | 3,584 | 3,36 |
| 0,2703 | 4,359 | | 4,285 | 4,310 | 4,249 | 4,165 | 4,035 | 3,879 | 3,695 | 3,499 | 3,27 |
| 0,2632 | 4,299 | | 4,232 | 4,249 | 4,186 | 4,103 | 3,963 | 3,802 | 3,619 | 3,408 | 3,18 |
| 0,2564 | 4,246 | | 4,167 | 4,192 | 4,126 | 4,031 | 3,892 | 3,733 | 3,534 | 3,318 | 3,09 |
| 0,2500 | 4,182 | | 4,107 | 4,129 | 4,060 | 3,957 | 3,815 | 3,646 | 3,454 | 3,232 | 2,996 |
| 0,2439 | 4,123 | | 4,052 | 4,067 | 3,995 | 3,893 | 3,745 | 3,567 | 3,367 | 3,142 | 2,91 |
| 0,2381 | 4,068 | | 3,996 | 4,010 | 3,934 | 3,824 | 3,678 | 3,490 | 3,300 | 3,060 | 2,82 |
| 0,2326 | 4,013 | | 3,934 | 3,949 | 3,873 | 3,758 | 3,606 | 3,425 | 3,217 | 2,987 | 2,74 |
| 0,2273 | 3,953 | | 3,881 | 3,890 | 3,809 | 3,693 | 3,536 | 3,344 | 3,129 | 2,891 | 2,65 |
| 0,2222 | 3,901 | 3,901 | 3,823 | 3,837 | 3,748 | 3,629 | 3,469 | 3,275 | 3,055 | 2,812 | 2,57 |
| 0,2174 | 3,844 | 3,843 | 3,774 | 3,775 | 3,692 | 3,560 | 3,394 | 3,193 | 2,972 | 2,742 | 2,50 |
| 0,2128 | 3,795 | 3,794 | 3,717 | 3,721 | 3,633 | 3,500 | 3,327 | 3,130 | 2,907 | 2,670 | 2,42 |
| 0,2083 | 3,739 | 3,739 | 3,666 | 3,660 | 3,566 | 3,428 | 3,245 | 3,062 | 2,822 | 2,584 | 2,34 |
| 0,2041 | 3,689 | 3,687 | 3,615 | 3,608 | 3,515 | 3,377 | 3,191 | 2,996 | 2,761 | 2,519 | 2,27 |
| 0,2000 | 3,640 | 3,638 | 3,567 | 3,557 | 3,460 | 3,318 | 3,134 | 2,925 | 2,691 | 2,442 | 2,197 |
| 0,1961 | 3,592 | 3,590 | 3,516 | 3,506 | 3,408 | 3,260 | 3,076 | 3,857 | 2,624 | 2,386 | 2,13 |
| 0,1923 | 3,542 | 3,540 | 3,466 | 3,453 | 3,346 | 3,188 | 3,008 | 2,793 | 2,550 | 2,314 | 2,06 |
| 0,1887 | 3,494 | 3,492 | 3,413 | 3,402 | 3,296 | 3,142 | 2,948 | 2,731 | 2,490 | 2,248 | 1,99 |
| 0,1852 | 3,442 | 3,440 | 3,350 | 3,350 | 3,234 | 3,082 | 2,887 | 2,658 | 2,418 | 2,173 | 1,93 |
| 0,1818 | 3,383 | 2,381 | 3,313 | 3,288 | 3,175 | 3,009 | 2,811 | 2,585 | 2,351 | 2,096 | 1,87 |
| 0,1786 | 3,345 | 3,342 | 3,254 | 3,247 | 2,129 | 2,962 | 2,769 | 2,526 | 2,289 | 2,049 | 1,81 |
| 0,1754 | 3,287 | 3,284 | 3,215 | 3,185 | 3,063 | 2,892 | 2,693 | 2,465 | 2,215 | 1,969 | 1,75 |
| 0,1724 | 3,249 | 3,246 | 3,170 | 3,142 | 3,011 | 2,841 | 2,633 | 2,395 | 2,177 | 1,906 | 1,69 |
| 0,1695 | 3,206 | 3,203 | | 3,094 | 2,970 | 2,794 | 2,582 | 2,352 | 2,110 | 1,860 | 1,63 |

Таблица 1 (*продолжени*

| $\frac{\theta_1}{T}$ | $\frac{T}{\theta_1}$ | $\theta_2/\theta_1$ | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 0,00 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 0,9 | |
| 6,0 | 0,1667 | 3,166 | 3,162 | 3,131 | 3,041 | 2,921 | 2,744 | 2,532 | 2,302 | 2,051 | 1,805 | 1, |
| 6,1 | 0,1639 | 3,117 | 3,113 | 3,080 | 3,000 | 2,869 | 2,687 | 2,469 | 2,231 | 1,989 | 1,740 | 1, |
| 6,2 | 1,1613 | 3,074 | 3,070 | 3,036 | 2,955 | 2,822 | 2,632 | 2,390 | 2,174 | 1,930 | 1,679 | 1, |
| 6,3 | 0,1587 | 3,030 | 3,026 | 2,991 | 2,910 | 2,770 | 2,580 | 2,358 | 2,120 | 1,862 | 1,640 | 1, |
| 6,4 | 0,1562 | 2,989 | 2,985 | 2,950 | 2,863 | 2,721 | 2,534 | 2,311 | 2,065 | 1,813 | 1,585 | 1, |
| 6,5 | 0,1538 | 2,948 | 2,943 | 2,905 | 2,817 | 2,673 | 2,481 | 2,277 | 2,010 | 1,762 | 1,535 | 1, |
| 6,6 | 0,1515 | 2,909 | 2,904 | 2,865 | 2,775 | 2,633 | 2,439 | 2,221 | 1,957 | 1,717 | 1,487 | 1, |
| 6,7 | 0,1493 | 2,870 | 2,865 | 2,825 | 2,736 | 2,584 | 2,388 | 2,156 | 1,904 | 1,670 | 1,439 | 1, |
| 6,8 | 0,1471 | 2,831 | 2,826 | 2,785 | 2,690 | 2,535 | 2,341 | 2,102 | 1,844 | 1,617 | 1,400 | 1, |
| 6,9 | 0,1449 | 2,793 | 2,788 | 2,746 | 2,652 | 2,493 | 2,295 | 2,061 | 1,813 | 1,573 | 1,362 | 1, |
| 7,0 | 0,1429 | 2,758 | 2,752 | 2,710 | 2,611 | 2,452 | 2,248 | 2,009 | 1,765 | 1,530 | 1,318 | 1, |
| 8,0 | 0,1250 | 2,458 | 2,450 | 2,397 | 2,274 | 2,090 | 1,865 | 1,602 | 1,384 | 1,179 | 0,985 | 0, |
| 9,0 | 0,1111 | 2,175 | 2,160 | 2,091 | 1,959 | 1,753 | 1,509 | 1,268 | 1,055 | 0,871 | 0,712 | 0, |
| 10,0 | 0,1000 | 1,961 | 1,949 | 1,871 | 1,708 | 1,487 | 1,239 | 1,011 | 0,826 | 0,652 | 0,547 | 0, |
| 12 | 0,0833 | 1,634 | 1,616 | 1,512 | 1,316 | 1,078 | 0,839 | 0,656 | 0,504 | 0,406 | 0,320 | 0, |
| 14 | 0,0714 | 1,401 | 1,378 | 1,247 | 1,026 | 0,785 | 0,591 | 0,429 | 0,330 | 0,257 | 0,199 | 0, |
| 16 | 0,0625 | 1,226 | 1,195 | 1,042 | 0,809 | 0,584 | 0,408 | 0,302 | 0,225 | 0,170 | 0,137 | 0, |
| 18 | 0,0556 | 1,089 | 1,051 | 0,977 | 0,636 | 0,437 | 0,299 | 0,213 | 0,155 | 0,121 | 0,099 | 0, |
| 20 | 0,0500 | 0,981 | 0,936 | 0,745 | 0,504 | 0,327 | 0,226 | 0,159 | 0,117 | 0,081 | 0,073 | 0, |
| ∞ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |

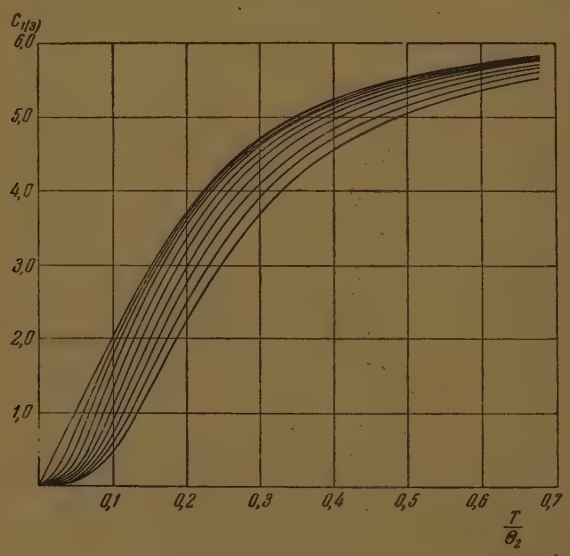



Рис. 1

В настоящей работе автор поставил себе задачу уменьшить интерва через который даны значения функции $C_1$ и $C_2$ в цитированных работах, составить подробные таблицы $C_{1(3)}$ и $C_{2(3)}$ при различных значения отношений

$$\frac{\theta_3}{\theta_1} \text{ и } \frac{\theta_3}{\theta_2}.$$

Таблица 2

емпература. $\theta_2$ — характеристическая температура слоя как двумерного континуума. $\theta_3$ — характеристическая температура трехмерного континуума, состоящего из слоев

| $\frac{T}{\theta_3}$ | $\theta_3/\theta_2$ | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0,0 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 0,9 | 1,0 |
| ∞ | 5,958 | | | | | | | | | | 5,958 |
| 10 | 5,957 | | | | | | | | | | 5,95 |
| 5 | 5,952 | | | | | | | | | | 5,94 |
| 2,5 | 5,902 | | | | | | | | | 5,902 | 5,91 |
| 1,667 | 5,846 | | | | | | | | 5,846 | 5,846 | 5,85 |
| 1,250 | 5,79 | | | | | | | | 5,78 | 5,78 | 5,77 |
| 1,000 | 5,73 | | | | | | | 5,73 | 5,72 | 5,70 | 5,67 |
| 0,9091 | 5,70 | | | | | | | 5,69 | 5,68 | 5,65 | 5,61 |
| 0,8333 | 5,63 | | | | | | 5,63 | 5,62 | 5,60 | 5,57 | 5,55 |
| 0,7692 | 5,56 | | | | | | 5,55 | 5,54 | 5,52 | 5,50 | 5,48 |
| 0,7143 | 5,51 | | | | | | 5,50 | 5,48 | 5,47 | 5,45 | 5,41 |
| 0,6667 | 5,44 | | | | | | 5,42 | 5,41 | 5,40 | 5,38 | 5,34 |
| 0,6250 | 5,38 | | | | | | 5,36 | 5,35 | 5,33 | 5,30 | 5,26 |
| 0,5882 | 5,30 | | | | | | 5,28 | 5,27 | 5,25 | 5,22 | 5,18 |
| 0,5556 | 5,24 | | | | | | 5,21 | 5,20 | 5,18 | 5,14 | 5,09 |
| 0,5263 | 5,16 | | | | | 5,16 | 5,14 | 5,12 | 5,10 | 5,05 | 5,01 |
| 0,5000 | 5,08 | | | | | 5,07 | 5,06 | 5,04 | 5,01 | 4,97 | 4,918 |
| 0,4762 | 5,01 | | | | | 5,00 | 4,98 | 4,96 | 4,93 | 4,88 | 4,83 |
| 0,4545 | 4,93 | | | | | 4,92 | 4,90 | 4,87 | 4,84 | 4,79 | 4,74 |
| 0,4348 | 4,84 | | | | | 4,83 | 4,81 | 4,79 | 4,75 | 4,70 | 4,64 |
| 0,4167 | 4,77 | | | | | 4,75 | 4,73 | 4,71 | 4,67 | 4,62 | 4,54 |
| 0,4000 | 4,68 | | | | | 4,66 | 4,64 | 4,62 | 4,58 | 4,53 | 4,45 |
| 0,3846 | 4,60 | | | | | 4,58 | 4,56 | 4,54 | 4,48 | 4,43 | 4,35 |
| 0,3704 | 4,51 | | | | | 4,49 | 4,47 | 4,44 | 4,39 | 4,33 | 4,25 |
| 0,3571 | 4,43 | | | | | 4,41 | 4,39 | 4,35 | 4,31 | 4,24 | 4,15 |
| 0,3448 | 4,34 | | | | 4,34 | 4,32 | 4,29 | 4,26 | 4,21 | 4,15 | 4,05 |
| 0,3333 | 4,25 | | | | 4,24 | 4,23 | 4,20 | 4,16 | 4,10 | 4,04 | 3,948 |
| 0,3226 | 4,17 | | | | 4,16 | 4,14 | 4,12 | 4,08 | 4,02 | 3,95 | 3,85 |
| 0,3125 | 4,07 | | | | 4,06 | 4,04 | 4,02 | 3,98 | 3,91 | 3,84 | 3,75 |
| 0,3030 | 3,98 | | | | 3,97 | 3,95 | 3,92 | 3,88 | 3,82 | 3,75 | 3,65 |
| 0,2941 | 3,90 | | | | 4,89 | 3,87 | 3,84 | 3,80 | 3,73 | 3,65 | 3,56 |
| 0,2857 | 3,82 | | | | 3,80 | 3,79 | 3,75 | 3,71 | 3,64 | 3,56 | 3,43 |
| 0,2778 | 3,74 | | | | 3,72 | 3,71 | 3,67 | 3,63 | 3,56 | 3,48 | 3,36 |
| 0,2703 | 3,66 | | | | 3,64 | 3,62 | 3,58 | 3,54 | 3,47 | 3,38 | 3,27 |
| 0,2632 | 3,57 | | | 3,57 | 3,55 | 3,53 | 3,50 | 3,45 | 3,38 | 3,29 | 3,18 |
| 0,2564 | 3,49 | | | 3,48 | 3,47 | 3,45 | 3,41 | 3,36 | 3,30 | 3,20 | 3,09 |
| 0,2500 | 3,41 | | | 3,40 | 3,39 | 3,37 | 3,33 | 3,27 | 3,21 | 3,11 | 2,996 |
| 0,2439 | 3,33 | | | 3,32 | 3,31 | 3,29 | 3,25 | 3,19 | 3,12 | 3,02 | 2,91 |
| 0,2381 | 3,24 | | | 3,23 | 3,22 | 3,20 | 3,16 | 3,10 | 3,02 | 2,93 | 2,82 |
| 0,2326 | 3,18 | | | 3,17 | 3,16 | 3,13 | 3,10 | 3,03 | 2,96 | 2,85 | 2,74 |
| 0,2273 | 3,09 | | | 3,08 | 3,07 | 3,04 | 3,00 | 2,94 | 2,86 | 2,77 | 2,65 |
| 0,2222 | 3,02 | | | 3,01 | 3,00 | 2,97 | 2,93 | 2,86 | 2,78 | 2,68 | 2,57 |
| 0,2174 | 2,95 | | | 2,94 | 2,93 | 2,89 | 2,85 | 2,79 | 2,71 | 2,61 | 2,50 |
| 0,2128 | 2,88 | | | 2,87 | 2,86 | 2,82 | 2,79 | 2,72 | 2,63 | 2,53 | 2,42 |
| 0,2083 | 2,81 | | | 2,80 | 2,79 | 2,75 | 2,71 | 2,64 | 2,55 | 2,45 | 2,34 |
| 0,2041 | 2,74 | | | 2,73 | 2,71 | 2,68 | 2,64 | 2,57 | 2,48 | 2,38 | 2,27 |
| 0,2000 | 2,68 | | | 2,67 | 2,65 | 2,62 | 2,57 | 2,50 | 2,42 | 2,32 | 2,197 |
| 0,1961 | 2,61 | | | 2,61 | 2,58 | 2,55 | 2,50 | 2,43 | 2,34 | 2,24 | 2,13 |
| 0,1923 | 2,54 | | | 2,53 | 2,51 | 2,48 | 2,42 | 2,35 | 2,27 | 2,17 | 2,06 |
| 0,1887 | 2,49 | | | 2,48 | 2,46 | 2,43 | 2,37 | 2,30 | 2,22 | 2,11 | 1,99 |
| 0,1852 | 2,42 | | | 2,41 | 2,39 | 2,36 | 2,30 | 2,22 | 2,14 | 2,04 | 1,93 |
| 0,1818 | 2,37 | | | 2,36 | 2,34 | 2,30 | 2,25 | 2,18 | 2,09 | 1,98 | 1,87 |
| 0,1786 | 2,30 | | | 2,29 | 2,27 | 2,24 | 2,18 | 2,11 | 2,01 | 1,92 | 1,81 |
| 0,1754 | 2,24 | | | 2,23 | 2,21 | 2,17 | 2,12 | 2,04 | 1,95 | 1,85 | 1,75 |
| 0,1724 | 2,19 | | | 2,18 | 2,15 | 2,12 | 2,06 | 1,98 | 1,90 | 1,80 | 1,69 |
| 0,1695 | 2,15 | | | 2,14 | 2,11 | 2,08 | 2,02 | 1,95 | 1,86 | 1,76 | 1,63 |
| 0,1667 | 2,09 | | | 2,08 | 2,05 | 2,01 | 1,95 | 1,88 | 1,79 | 1,69 | 1,58 |

Таблица 2 (*продолжени*

| $\frac{\theta_2}{T}$ | $\frac{T}{\theta_2}$ | $\theta_3/\theta_2$ | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 0,0 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 0,9 | |
| 6,1 | 0,1639 | 2,04 | | | 2,03 | 2,00 | 1,96 | 1,90 | 1,82 | 1,74 | 1,64 | 1 |
| 6,2 | 0,1613 | 1,98 | | | 1,97 | 1,94 | 1,90 | 1,84 | 1,76 | 1,68 | 1,58 | 1 |
| 6,3 | 0,1587 | 1,95 | | | 1,94 | 1,91 | 1,87 | 1,81 | 1,73 | 1,65 | 1,55 | 1 |
| 6,4 | 0,1562 | 1,89 | | | 1,88 | 1,85 | 1,81 | 1,75 | 1,67 | 1,58 | 1,49 | 1 |
| 6,5 | 0,1538 | 1,85 | | | 1,84 | 1,81 | 1,77 | 1,71 | 1,63 | 1,54 | 1,45 | 1 |
| 6,6 | 0,1515 | 1,80 | | | 1,78 | 1,76 | 1,72 | 1,66 | 1,58 | 1,49 | 1,40 | 1 |
| 6,7 | 0,1493 | 1,76 | | | 1,75 | 1,72 | 1,68 | 1,61 | 1,54 | 1,45 | 1,36 | 1 |
| 6,8 | 0,1471 | 1,72 | | | 1,71 | 1,68 | 1,64 | 1,57 | 1,50 | 1,41 | 1,32 | 1 |
| 6,9 | 0,1449 | 1,69 | | | 1,68 | 1,65 | 1,60 | 1,54 | 1,47 | 1,38 | 1,29 | 1 |
| 7,0 | 0,1429 | 1,65 | | 1,650 | 1,63 | 1,61 | 1,56 | 1,50 | 1,43 | 1,34 | 1,25 | 1 |
| 8,0 | 0,1250 | 1,34 | | 1,340 | 1,32 | 1,27 | 1,23 | 1,17 | 1,10 | 0,99 | 0,92 | 0 |
| 9,0 | 0,1111 | 1,061 | 1,061 | 1,055 | 1,038 | 1,002 | 0,949 | 0,892 | 0,816 | 0,741 | 0,648 | 0 |
| 10 | 0,1000 | 0,860 | 0,859 | 0,854 | 0,833 | 0,793 | 0,740 | 0,680 | 0,610 | 0,540 | 0,487 | 0 |
| 12 | 0,0833 | 0,597 | 0,596 | 0,588 | 0,564 | 0,524 | 0,472 | 0,413 | 0,357 | 0,322 | 0,281 | 0 |
| 14 | 0,0714 | 0,439 | 0,438 | 0,428 | 0,400 | 0,362 | 0,311 | 0,263 | 0,228 | 0,196 | 0,172 | 0 |
| 16 | 0,0625 | 0,336 | 0,335 | 0,323 | 0,294 | 0,253 | 0,211 | 0,178 | 0,150 | 0,131 | 0,109 | 0 |
| 18 | 0,0556 | 0,265 | 0,263 | 0,250 | 0,222 | 0,183 | 0,150 | 0,125 | 0,103 | 0,086 | 0,079 | 0 |
| 20 | 0,0500 | 0,215 | 0,213 | 0,199 | 0,170 | 0,135 | 0,113 | 0,089 | 0,075 | 0,068 | 0,061 | 0 |
| ∞ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |

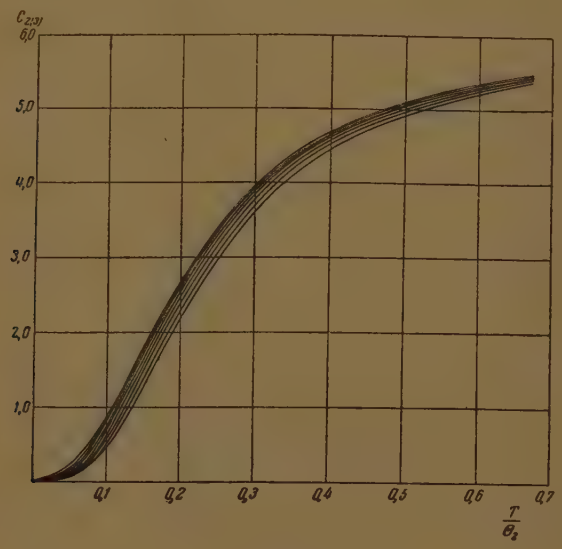



Рис. 2

Функция $C_{2(3)}$ в опубликованных работах вообще не табулирована Вычисление значений интегралов:

$$\int_0^x \frac{x\,dx}{e^x-1} \quad \text{и} \quad \int_0^x \frac{x^2\,dx}{e^x-1},$$

входящих в функции $C_1$ и $C_2$, выполнялось приближенным ин грированием разложенной в ряд подинтегральной функции. За п

ми сходимости рядов значения интеграла вычислялись графически. относится к функции $C_2$, так как ряд начинает расходиться раньше, становится справедливым предельный закон пропорциональности $T^2$. тервале между началом расходимости ряда и областью применимости на $T^2$ значения интеграла $\int\limits_0^x \frac{x^2\,dx}{e^x-1}$ брались графически.

Максимальная ошибка значений теплоемкости, приводимых в таблицах, ревышает 0,5%. На рис. 1 и 2 графически представлены соответствую- кривые функций $C_{1(3)}$ и $C_{2(3)}$, образующие семейства кривых.

Чем больше взаимодействие между цепями или слоями, тем ниже рас- жена соответствующая кривая зависимости теплоемкости от темпера- . На рис. 1 и 2 верхние кривые отвечают соответственно «чистым» ациям теплоемкости $C_1$ и $C_2$, нижние — функции Дебая. Промежуточ- кривые отвечают различным степеням взаимодействия между цепями ноями $\left(\frac{\theta_3}{\theta_1}=0;\ 01;\ 0{,}2;\ 0{,}3;\ldots;\ 1{,}0\right.$ и $\left.\frac{\theta_2}{\theta_2}=0;\ 0{,}1;\ 0{,}2;\ldots;\ 1{,}0\right)$.

Автор выражает благодарность Е. И. Палкиной за помощь, оказанную в работе по составлению данных таблиц.

Химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
3. XI. 1950

## ЛИТЕРАТУРА

В. Тарасов, ДАН 46, 1, 1945.
В. Тарасов, ДАН 54, 9, 1946.
В. Тарасов, ДАН 58, 4, 1947.
В. Тарасов, Журн. физ. химии, 24, 111, 1950.

# ДИСКУССИЯ

## ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ И ФИЗИЧЕСКИЙ ИДЕАЛИЗМ ПРЕДИССОЦИАЦИОННОЙ ЕЕ ТЕОРИИ

*М. И. Батуев*

«...В теоретическом естествознании нельзя конструир связей и вносить их в факты, а надо извлекать их из фа и, найдя, доказывать их, насколько это возможно, опы путем».

(*Ф. Энгельс* «Диалектика природы». Госполитиздат, стр. 26).

«Как ни совершенно крыло птицы, оно никогда не см бы поднять ее в высь, не опираясь на воздух. Факты — воздух ученого. Без них вы никогда не сможете взле Без них ваши «теории» — пустые потуги. Но изучая, эксп ментируя, наблюдая, старайтесь не оставаться у поверхн фактов. Не превращайтесь в архивариусов фактов. Пытай проникнуть в тайну их возникновения. Настойчиво и законы, ими управляющие».

(*И. П. Павлов* «Письмо к молодежи». Журнал « ника — молодежи», № 2—3. 1936).

В. И. Ленин в «Материализме и эмпириокритицизме» с предельной ясностью вск источники, порождающие современный физический идеализм, в частности он ука на опасность в этом отношении, идущую от своеобразного математического фетиши Он писал [1]: «Реакционные поползновения порождаются самим прогрессом нау Крупный успех естествознания, приближение к таким однородным и простым элем там материи, законы движения которых допускают математическую обработку, пор дает забвение материи математиками. «Материя исчезает», остаются одни уравнен На новой стадии развития и, якобы, по-новому получается старая кантианская ид разум предписывает законы природе».

С тех пор, особенно в связи с бурным развитием квантовой механики, опи ющейся на большой математический аппарат, указанная В. И. Лениным опасно проникновения идеализма в физику колоссально возросла. При этом речь идет не то ко о нелепых, сразу бросающихся в глаза идеалистических извращениях, вроде ку тивируемой буржуазной физикой «теории» свободы воли у электрона и т. п. Эти бредо бессмыслицы легко разоблачить, и в нашей советской действительности они уже ни не смогут прижиться. Речь идет, однако, о труднее разоблачаемом — о формалис ческом методе в физике, о бесплодных формалистических физических «теориях» к кретных явлений в тех или иных отраслях этой науки. Идеализм этих теорий труд разоблачаем потому, что по форме они большей частью весьма наукоподобны (особен если облечены в математические одежды), а проникновение в их существо обыч затруднено из-за специального их характера.

У нас, в советской науке открытая проповедь идеализма, как правило, у исключена, диалектический материализм в ней восторжествовал. Однако создан различного рода формалистических «теорий», являющихся результатом, так сказа «стихийного» идеализма, имеет все же место. Формалистические извращен у нас являются отчасти наследством, перешедшим от прошлого и еще не изжиты отчасти результатом некритического отношения к формалистическим методам научно творчества, процветающим за рубежом.

Каковы же условия возникновения идеалистического по своему существу форм лизма в науке? Отметим два важнейших из них.

1) В первую очередь — полное забвение опыта в реальном ленинском смысле это слова, как первоисточника подлинного научного познания независимо от сознан существующих закономерностей процессов природы и общества. Теории, сконстру рованные в полном отрыве от подлинных фактов опыта — оказываются чистейш вымыслом, никаких закономерностей мира они, конечно, не отражают.

2) Идеалистические извращения возникают в науке также и благодаря неправил ному использованию фактов при построении научной теории, когда за исходный фак

я не основное ведущее звено процесса, а какой-либо второстепенный несуществен-факт, который возводится в ранг основного. К нему присоединяется затем какая-схема процесса в целом, формально заимствованная обычно извне, из другого явлений. Теория и в этом случае оказывается идеалистическим вымыслом, фан-ческой конструкцией, не отражающей закономерностей объективного процесса. теория неизбежно опровергается практикой.

настоящей работе мы критически рассмотрим предиссоциационную теорию водо-й связи. Пороки этой формалистической теории нам представляются весьма ти-ми для современного формалистического направления в физике.

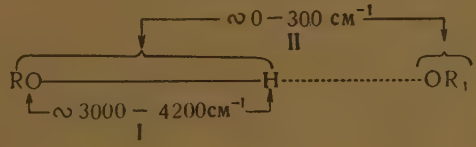
режде чем переходить к рассмотрению этой теории, мы вкратце напомним фунда-льные факты, относящиеся к явлению водородной связи, а также основные выводы той нами частотно-модуляционной ее теории.

## Фундаментальные факты, относящиеся к водородной связи, и частотно-модуляционная ее теория

сновным фундаментальным фактом в отношении водородной связи является од-менная принадлежность атома водорода двум связям, чрезвычайно резко отли-имся по своей прочности: 1) обычной химической валентной связи O — H, энер-которой составляет 110 ккал/моль, 2) межмолекулярной водородной связи .. $OR_1$, которая лишь у некоторых соединений достигает 8 ккал/моль*.

тот фундаментальный факт был открыт сначала в химии (впервые еще в 80-х прошлого столетия русскими учеными Н. Н. Бекетовым и М. А. Ильинским), он нашел подтверждение в разнообразных физико-химических данных, а в дние два десятилетия особенно в непосредственной форме был констатирован ескими исследованиями.

На «языке колебаний» этот факт означает соприкосновение двух колебаний (I резко отличающихся по частоте. Действительно, частота валентного колебания , как это известно, лежит в области ~3600 см$^{-1}$. Что же касается частоты межмоле-ного колебания ROH... $OR_1$, то нашими исследованиями было показано, что ежит в области ~0—300 см$^{-1}$ [2—4] **.




Поскольку атом водорода гидроксильной группы в то же время притягивается м кислорода соседней молекулы, то I и II колебания оказываются связанными. окосновения столь различных по диапазонам частот колебаний в обычных моле-не наблюдается.

Уже из одного этого фундаментального факта, охарактеризованного нами на етическом языке» и на «языке колебаний», можно, говоря словами Энгельса, чь некоторые существенные закономерности явления водородной связи, а затем ердить их сравнением с опытом. Закономерности эти раскрываются частотно-ляционной теорией водородной связи [7, 4, 8].***

Действительно, высокочастотное колебание $\nu_0$ валентносвязанной группы O —H ходит в периодически сравнительно медленно — с частотою $\omega$ — меняющемся наводимом атомом кислорода другой молекулы ($OR_1$). Можно сказать, что рас-иваемые два колебания связаны параметрически: низкочастотное межмолекуляр-колебание II воздействует на высокочастотное внутримолекулярное колебание редством периодического изменения параметров системы O — H, что весьма схе-чно показано на рис. 1 (левая молекула «закреплена» ****).

---

* В настоящей работе мы будем говорить для краткости о соединениях образую-водородную связь при посредстве атома водорода гидроксильной группы.

* Е. Ф. Гросс и его сотрудники полагают, что крылья линии Рэлея простираются ше чем до 120 см$^{-1}$ [5]. Ш. Ш. Раскин и Ф. И. Скрипов лишь в 1949 г. [6] пытались рить крыло до 200 см$^{-1}$. Однако, как мы до этого показали в указанных выше тах [2, 3, 4], крыло может за счет колебаний по водородной связи простираться до 300 см$^{-1}$.

* Вопросов распределения интенсивности в спектрах мы не касаемся.

* Увеличенному межатомному расстоянию O — H отвечает соответственно мень-энергия связи и меньшая силовая константа.

Таким образом создаются все условия для возникновения в самом веществе называемых частотно-модулированных колебаний: модулируемой является частота колебания O — H, модулирующей — частота колебания ROH... $OR_1$.

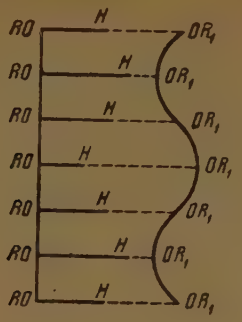



Рис. 1. Колебание O—H молекулы ROH в медленно меняющемся поле, наводимом атомом кислорода молекулы $OR_1$. Молекула ROH «закреплена»

В результате колебание O — H, принятое нами гармоническим (при начальной фазе $\varphi = 0$),

$$x = A_0 e^{i\nu_0 t},$$

будет испытывать отступление от гармоничности по закону

$$x = A_0 \sum_{-\infty}^{+\infty} J_n(\mu)\, e^{i(\nu_0 + n\omega)t},$$

где $J_n$ — бесселева функция первого рода, $\mu$ — индекс модуляции $\left(\mu = \frac{k\nu_0}{\omega}\right)$; $k$ — коэффициент глубины модуляции.

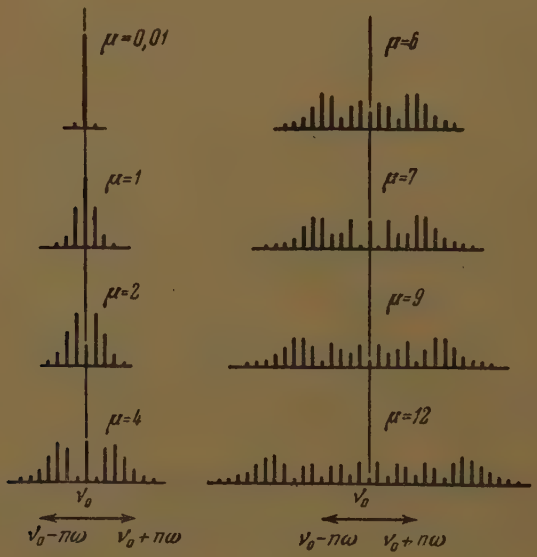



Рис. 2. Зависимость спектра боковых частот от $\mu$ при частотной модуляции; $n=1, 2, 3, \ldots$

Из изложенного непосредственно вытекают следующие основные положения частотно-модуляционной теории.

1) В частотно-модулированном колебании гидроксильной группы (т. е. при включ ее в водородную связь) вместо одиночной частоты $\nu_0$ получается набор дискретных от:

$$\nu_0 \pm n\omega,$$

$n = 1, 2, 3, \ldots$

2) Характер этого спектра зависит от величины коэффициента модуляции $\mu$, как показано на рис. 2. При соответствующем значении $\mu$ боковые частоты могут распо ться как в значительно более низкой, так и в значительно более высокой области тот, чем частота $\nu_0$, и даже в более высокой области, чем частота O — H мономерных екул.

3) Выше нами рассмотрен наиболее простой случай частотной модуляции. Однако йствительности в мире молекул условия модуляции могут быть осложнены под янием разнообразных факторов: флуктуации, наложение частотно-модулированных ктров от разных модулирующих частот с разными коэффициентами модуляций, ожение формы ассоциации (наличие не кольцевых димеров, а цепочных или коль ых полимеров), влияние замещений в радикалах на глубину модуляции, ангармо ность, фазовое состояние, температура и т. д. В первой статье о частотно-модуля нной теории [7], мы, имея в виду указанные и другие факторы, писали: «Под влия м всех указанных факторов спектр частотно-модулированных колебаний O — H жет принимать весьма различный характер — он может быть спектром дискретных тот, полосой с тем или иным распределением интенсивности, в нем могут сосуще вать полосы и дискретные частоты, причем в общем случае спектр может быть не метричным по отношению к $\nu_0$ как по интенсивностям частот, так и по значениям их частот (влияние ангармоничности модулирующих и модулируемых колебаний); ина спектра модулированных частот может быть весьма различной. Факторы, опре яющие частотную модуляцию в случае межмолекулярной водородной связи, зада я природой исследуемого вещества (структурой молекулы, особенностью группы - H) и условиями, в которых оно находится (фазовое состояние, температура п.)».

Осложнение частотной модуляции в силу действия тех или иных из указанных кторов может, конечно, иметь место в любом фазовом состоянии вещества, приводя оответствующему усложнению частотно-модулированного спектра гидроксильной ппы.

4) Особо следует отметить появление иногда размытой и смещенной в сто у низких частот полосы гидроксильной группы в спектре вещества в жидкой его е, так как до последнего времени эту сплошную полосу вообще считали необходимым ческим признаком образования водородной связи. Но не трудно видеть, что эта оса является следствием размытия частотно-модулированного дискретного набора тот под влиянием возрастания флуктуаций в значениях параметров связей O — H H...O при переходе от кристаллической к квази-кристаллической структуре, так в последней нарушается не только дальний, но и в какой-то мере — ближний ядок [3]. Однако размытие частотно-модулированного дискретного набора частот олосу далеко не является обязательным даже и для жидкой фазы: у жидких третич х спиртов дискретный спектр боковых частот сохраняется, частоты приобретают ль диффузный характер и сосуществуют с одной-двумя полосками, имеющими опре енную стуктуру, как это нами было установлено [7]. Вообще бесструктурные полосы роксила у веществ в жидкой фазе — редкое явление, вероятно, они бесструктурны ль настолько, насколько пока не установлена их довольно трудно различимая струк ра.

5) Отметим еще, что «несущая» частота $\nu_0$ в частотно-модулированном спектре роксила оказывается сниженной сравнительно с частотой O — H мономерных екул в силу следующих обстоятельств. При образовании водородной связи уста ливается своеобразное электростатическое притяжение между в той или иной мере ленным от электронной плотности атомом водорода гидроксильной группы (прото а) и электронной оболочкой атома кислорода соседней молекулы, с которым атом дорода вступает в водородную связь. Под влиянием такого электронно-протонного ктростатического притяжения межатомное расстояние O — H увеличивается, ергия связи C — H ослабляется, частота колебания O — H оказывается в резуль е всего этого пониженной ($\nu_0$) сравнительно с частотой O — H мономерной моле ы. В частотно-модуляционном процессе модулируется уже пониженная частота («несущая»).

Приведенные основные положения частотно-модуляционной теории, извлеченные из охарактеризованных выше фундаментальных фактов, в свою очередь, сами ходят подтверждение в экспериментальных данных — оптических,— как это мы казали в другом месте [7, 4, 8].

Охарактеризованный выше частотно-модулированный спектр гидроксильной уппы проявляется в спектрах комбинационного рассеяния и инфракрасного погло ния света, как спектр собственных колебаний молекул и их комплексов.

## Критика предиссоциационной теории водородной связи

В настоящей статье мы будем сначала иметь в виду исключительно вариант предиссоциационной теории, опубликованный в монографии М. В. Волькенштейна, М. А. Елияшевича и Б. И. Степанова, «Колебания молекул» [9]. В конце мы остановимся, кроме того, на недавно опубликованной ими статье. Отметим также, что предиссоциационная теория целиком разделяется Е. Ф. Гроссом и В. М. Чудановским с их учениками: она кладется ими в основу их работ по водородной связи [10—14].

а) Обратим прежде всего внимание на некоторое существенное противоречие в утверждениях авторов и сторонников предиссоциационной теории в отношении самого понятия водородной связи— что в ней колеблется: молекулы, ею связываемые, или только атомы кислорода О... О в смысле (ОН)...О.

В названной монографии авторы говорят о колебаниях молекул в целом, связанных водородной связью, и это положение входит существенным моментом в построение их теории. Колебания по водородной связи — это межмолекулярные колебания. Так, вычерчивая кривые потенциальной энергии применительно к метиловому спирту авторы монографии пишут [15]: «Эти кривые определяют величину потенциальной энергии для колебаний двух молекул $CH_3OH$ друг относительно друга». Или [16]: «Положение уровней энергии в значительной мере определяется массой взаимодействующих молекул. При прочих равных условиях более тяжелым молекулам соответствует меньшая частота колебательного кванта». В другом месте [17]: «Свойства полосы ОН зависят от конкретного вида функции $v_{вз}$, от масс взаимодействующих молекул и могут отличаться для разных веществ».

Однако, Е. Ф. Гросс посвятил несколько статей [10—12] опровержению этого положения и обоснованию другого, именно [12], что в $\underset{(1)}{RO}—H\cdots\underset{(2)}{OR}$ «частота колебаний водородной связи, ее основной колебательный квант в основном определяется силой водородной связи и массами колеблющихся двух атомов кислорода (1) и (2), принадлежащих разным молекулам, связанным водородной связью... Атом водорода вместе с атомом кислорода (1), как целое, колеблется относительно кислорода (2)». Поэтому колебание по водородной связи является, по Е. Ф. Гроссу, не межмолекулярным, а межатомным — валентным, подобно колебаниям атомов в отдельных молекулах. Оно не зависит вследствие этого от масс молекул, является квази-характеристическим — якобы с почти всегда одной и той же частотой в области $\sim 200$ см$^{-1}$.

Оказывается, Б. И. Степанов, по свидетельству Е. Ф. Гросса, не только разделяет эти его воззрения, но и подкрепляет их соответствующими расчетами, несмотря на то, что как соавтор монографии «Колебания молекул» он также соответствующими расчетами и теоретическими рассуждениями обосновывал противоречащее всему этому положение, именно, что колебания по водородной связи являются межмолекулярными, а не межатомными; следовательно, резко зависят от масс молекул и никак не могут быть поэтому квази-характеристическими. Е. Ф. Гросс [12] пишет: «Частоты колебаний водородной связи около 200 см$^{-1}$ мало зависят и от величины, и от состава группы $R$ и $R_1$, что подтверждается расчетами Б. И. Степанова». Или в другой статье [10]: «Как показывают теоретические расчеты, выполненные проф. Б. И. Степановым, выдвинутым нами положение о квази-характеристичности колебаний водородной связи действительно справедливо для большинства случаев водородной связи».

Не является, конечно, достоинством предиссоциационной теории то обстоятельство, что она в лице Б. И. Степанова и Е. Ф. Гросса «обосновывает» математически строгими «расчетами» взаимоисключающие положения: 1) колебания по водородной связи межатомные (О...О), не зависят от масс молекул и поэтому — квази-характеристические; 2) колебания по водородной связи не межатомные, а межмолекулярные, зависят от масс молекул и поэтому никак не могут быть квази-характеристическими.

Вопрос о том, что колеблется в водородной связи (молекулы или атомы), принципиально очень важен для теории. Без ясного ответа на этот вопрос не может быть ясной развитая теория водородной связи*.

---

* Несостоятельность воззрений Е. Ф. Гросса по этому вопросу, а также и Б. И. Степанова, поскольку он их, по свидетельству Е. Ф. Гросса, разделяет, показана в нашей статье [4].

Насколько авторы неряшливо относятся не только к своим собственным формулировкам, но и к высказываниям других, видно также из того, что они и мне приписывают мифическую «гроссовскую» частоту в опубликованной ими недавно статье: «М. И. Батуев правильно приписывает,— пишут они [18], — гроссовскую частоту в области 200 см$^{-1}$ колебанию атома кислорода одной молекулы по отношению к центру тяжести группы ОН другой молекулы, соединенной с первой водородной связью». Я не только нигде ничему не приписывал этой мифической «гроссовской» частоты, но еще в начале 1950 г. выступил со специальной статьей [4], в которой показал всю несостоятельность и фантастичность утверждений Е. Ф. Гросса по этому вопросу. На VII Всесоюзном спектральном совещании в Свердловске в мае 1950 г. и в присутствии авторов указанной статьи [18] также и

В дальнейшем нам придется еще не раз попутно отмечать серьезные противоречия высказываниях авторов предиссоциационной теории.

б) Какие же факты в отношении водородной связи авторы предиссоциационной теории считают основными?

Фундаментальными, по их мнению, фактами, от которых они отправляются при строении своей теории, являются следующие две аномалии колебательных спектров, чески наблюдаемые у веществ с водородной связью: 1) якобы безусловно и всегда ствующее водородной связи размытие частоты О — Н в сплошную полосу в обла- ~3200—3600 см $^{-1}$; 2) будто бы непременное смещение этой полосы только в сторону их частот сравнительно с частотой гидроксила мономерных молекул (~3670 см $^{-1}$). , говоря словами авторов предиссоциационной теории, последняя должна ить [21]: 1) «основной экспериментальный факт превращения линии (~3670), юдаемой для изолированных молекул (газ, растворы), в широкую размытую ку, наблюденную для тех же самых молекул, ассоциированных друг с другом»; второй основной результат — уменьшение частоты при поглощении излучения емой ОН...О по сравнению с изолированной связью ОН». В объяснении этих двух ы основных фактов и заключается вся суть предиссоциационной теории.

Являются ли эти факты действительно фундаментальными, непременно сопут- ющими явлению водородной связи? Из сказанного выше ответ совершенно ясен: чно, нет.

Для водородной связи как таковой, мы видели, основным экспериментальным ческим фактом является превращение частоты О — Н в набор дискретных частот. ако авторы предиссоциационной теории не только не считаются с этим важнейшим ериментальным фактом, но они, исходя из сконструированной ими теории, «запре- т» этому факту появляться на свет, категорически «закрывают» его. Они пишут : «Можно высказать и более категорическое утверждение. Так как энергия, погло- мая связью ОН, больше, чем энергия разрыва водородной связи, а их взаимодействие ь велико, то уровни энергии ОН не могут обладать дискретной структурой, и в ктрах должны наблюдаться широкие полосы. Подобное явление должно иметь о и при ассоциации молекул в сложные комплексы, и при соединении только двух екул».

Принятие этой полосы О — Н за непременный оптический признак водородной и является ложным утверждением, противоречащим эксперименту. Это основное ное утверждение авторы предиссоциационной теории положили в основу развития й теории водородной связи.

Второй, указываемый авторами предиссоциационной теории факт также является сновным, утверждение же их, что он обязательно сопровождает явление водородной и, является также ложным утверждением, опровергаемым опытом; основным указы- ым нами выше фактом в этом отношении является то обстоятельство, что набор ди- етных частот может распространяться на спектральную область не только более кую, но и значительно более высокую, чем область частот гидроксильной группы омерных молекул. Расположение этого набора только в более низкой области ча- — лишь возможный частный случай, который если и имеет место, то может быть ксен в свете общей правильной теории водородной связи — частотно-модуляци- ой.

Таким образом, авторы предиссоциационной теории водородной связи построили е на основных, а на возможных частных фактах, к ней относящихся, выдав их за овные; причем эти факты не всегда даже порождаются водородной связью как овой (полоса). Теория, построенная на такого рода фактах, конечно, не может ажать действительности, она непременно ее искажает.

в) Как же авторы предиссоциационной теории строят на указанных ложных утвер- ниях и на весьма частных фактах, совсем не основных для явления водородной связи же не вызываемых ею (полоса), ее общую теорию? — Не путем анализа взаимо- ей фактов, а всецело путем привнесения в факты некоторой теоретической схемы ве — из области предиссоциации, т. е. путем измышлений.

Известно, что химические фотодиссоциационные процессы проявляются в спект- в виде соответствующих полос. Полоса является (по неверному утверждению ав- ов теории) якобы непременной характеристикой спектров гидроксила, включенного одородную связь. Отсюда они заключили, что и в случае водородной связи имеет го фотодиссоциационная химическая реакция — предиссоциация, не учитывая обстоятельства, что если последняя в спектрах проявляется в виде соответствующих ос, то полосы в комбинационных и инфракрасных спектрах веществ с водородной

---

ал полную несостоятельность концепции Е. Ф. Гросса по этому вопросу [19]. С оверженниями этой концепции Е. Ф. Гросса на указанном совещании выступи- и другие его участники (Ш. Ш. Раскин, Г. С. Лавдеберг, Л. С. Маянц, А. Кошер [20]). Я с самого начала обнаружения мною частот межмолекулярной ородной связи говорил всегда о межмолекулярных (а не о межатомных) колебаниях водородной связи, частоты которых могут находиться в любом месте интервала —300 см $^{-1}$, не являясь характеристическими, т. е. они могут лежать где угодно в об- ти крыльев линии Рэлея и выходить за ее пределы, определяясь массами молекул еличиной силовой константы водородной связи [2—4, 7, 8].

связью, в свою очередь, совсем еще не свидетельствуют о непременном наличии у э веществ фотодиссоциационных химических процессов. Эти полосы могут порождат и, как мы видели, действительно порождаются совершенно другими причинами

Произведя совершенно бездоказательное отождествление якобы непременной водородной связи полосы с предиссоциационными полосами, авторы теории да вносят в этот неосновной для оптического проявления водородной связи факт (поло предиссоциационную теорию в целом. Делают это они путем механического, форма ного приспособления к водородной связи теории предиссоциации с ее схемами, гра ками, приемами доказательства, основными ее принципами (вроде принципа Фран Кондона) и т. д. В результате они неизбежно при этом создают чисто вымышленн формальную конструкцию, совершенно не отражающую действительность.

Навязывание явлению водородной связи теории фотохимических предиссо ационных процессов является новым «насилием» авторов над природой, новой попыт явного ее искажения.

Рассмотрим несколько подробнее, как авторы теории совершают указанное «на лие» над природой в случае создания теории межмолекулярной водородной свя

г) На основании указанного совершенно произвольного отождествления по авторы пришли к заключению, что в системе O — H...O при взаимодействии ее со с том происходит фотохимическая реакция — предиссоциация. Авторы пишут [2 «В спектроскопии с подобным явлением (полосой,—*М. Б.*) встречаются во всех с чаях, когда один из комбинирующих уровней обладает диффузной структурой», т. соответствующая связь диссоциирует, в рассматриваемом случае по предположен авторов — связь H...O. Предиссоциация в системе O — H...O происходит, по мнен авторов предиссоциационной теории водородной связи, в силу следующих обст тельств.

При поглощении светового кванта ($\sim$3670 см$^{-1}$) связью O — H послед переходит в возбужденное состояние $v = 1$. Далее, эта связь может или отдать глощенную энергию путем излучения с испусканием инфракрасной радиации, или отдать ее соседней связи H...O. При наличии сильного взаимодействия связей O — и H...O «фактически все процессы идут в одном направлении — энергия связи передается соседней связи H...O» [21]. Связь H...O обязательно при этом разрывает так как энергия перешедшего на нее кванта ($\sim$3670 см$^{-1}$) значительно превышает эн гию диссоциации связи H...O ($\sim$2000 см$^{-1}$). Таким образом, благодаря переходу эн гии, полученной связью OH, на соседнюю связь и разрыву последней время жиз системы в возбужденном состоянии $v_1 = 1, 2, 3...$ резко уменьшается, что, приводи в согласии с соотношением неопределенности, к расширению уровней и размыт структуры. «Поэтому,— категорически утверждают авторы [21], —при поглощен колебательного кванта в связи OH не может быть узких линий и будут наблюдать широкие размытые полосы».

Категоричность этого последнего утверждения — не случайная обмолвка. Вы мы привели аналогичную цитату [22], в которой непременность появления поло при водородной связи и «запрещение» дискретных частот декларируются авторами самой категорической форме.

Рассмотрим несколько подробнее, какие у авторов теории имеются аргумен в пользу центрального положения в их рассуждениях, именно, что связи O — и H...O сильно взаимодействуют.

д) Оказывается, что в отношении этого важнейшего для теории положения авто на протяжении немногих страниц умудрились высказывать самые противоположн точки зрения, впав в противоречие с ранее высказанными ими же самими утверж ниями и, что еще хуже, с экспериментальными данными. В результате их тезис о сил ном взаимодействии связей O — H и H...O в системе O — H...O носит характер только произвольно высказанного, совершенно необоснованного положения, но неверного.

Действительно, изложив предиссоциационную теорию размытия частоты O — в полосу, они замечают [21]: «Единственное предположение, которое было сделано при наличии водородной связи координаты $q_1$ и $q_2$ ($\underbrace{\overset{\frown}{OH}}_{q_1} \underbrace{\ldots O}_{q_2}$; М. Б.), взаимодейств ют между собой, и это взаимодействие достаточно велико» [21].

В другом месте [23] авторы предиссоциационной теории водородной связи утве ждают: «Мы будем рассматривать наличие такого взаимодействия, как достаточ надежный экспериментальный факт». Обычно принято считать, что предположение надежный экспериментальный факт далеко не одно и то же, но авторы предиссоци ционной теории полагают, очевидно, иначе.

В третьем же месте они выдвигают еще новый вариант, смысл которого заключает в том, что рассматриваемое их положение о сильном взаимодействии связей O — и H...O является все же предположением, но оно имеет косвенное экспериментальн обоснование. Они пишут [16] в связи со своим утверждением о предиссоциационн природе полосы O — H: «Это важнейшее заключение базируется на предположени что величина функции $v_{вз}$ достаточно велика. Оно, в свою очередь, основано искл чительно на экспериментальных фактах: высоком значении энергии разрыва водоро ной связи и очень большом сближении атомов кислорода друг по отношению к друг

новесное расстояние OH...O меньше, чем двойной радиус атомов кислорода). периментальные результаты, полученные при исследовании спектров, также являя бесспорным доказательством его правильности».

Надо прямо сказать, что эта попытка косвенного экспериментального доказательа важнейшего положения предиссоциационной теории основана у ее авторов не экспериментальных, а на всецело вымышленных утверждениях, противоречащих периментальным данным, ими же в другом месте признаваемым, что видно из слещего.

1) Энергия разрыва водородной связи имеет не высокое значение, а, напротив, ьма низкое. Это обстоятельство как раз и составляет специфику всего явления водной связи: слабая водородная связь H...O(~8 ккал/моль) соприкасается со связью -H, действительно имеющей высокое значение (110 ккал/моль у воды). Авторы ы пишут в другом месте [24], что «к колебаниям по водородной связи нельзя принять теории малых колебаний именно потому, что энергия разрыва водородной связи равнении с энергией диссоциации обычных химических соединений очень мала». Выходит, что первое из приведенных авторами трех косвенных экспериментальных азательств вовсе не является каким-либо доказательством, а лишь демонстрацией анницы в мыслях авторов и их короткой памяти — не помнят, что сами же сказали колькими страницами раньше.

К этому укажем еще на то, что любая соседняя с O — H в молекуле связь (R — в R—O—H) имеет гораздо более высокое значение энергии разрыва, чем связь ..O (в OH...O). Поэтому, если говорить о переходе поглощенного кванта на другую ізь, то более вероятен переход на безусловно сильнее взаимодействующую со связью O—H связь R—O, чем на связь H...O, если силу взаимодействия мерить энергией рыва соответствующих связей.

2) Указанием на сокращение под влиянием водородной связи расстояния OH...O величины, меньшей, чем двойной радиус атома кислорода, авторы также хотят черкнуть, что взаимодействие связей O — H и H...O якобы необычно велико. нако хорошо известно, что одна и та же связь в разных классах соединений имеет личную длину, так как в каждом отдельном случае взаимное влияние атомов свое ецифическое и равновесные расстояния между ними также свои, специфические. тем же причинам и в образованном при посредстве водородных связей комплексе ганавливается свое специфическое нормальное равновесное расстояние между атоми, в том числе и между атомами O...O ( ~2,7 Å), которое оказывается несколько ьше двойного ван-дер-ваальсового радиуса атома кислорода (~2,8 Å), но оно чительно больше, чем, например, в молекуле $O_2$ (~1,21 Å). Есть ли какая-либо ра, пользуясь которой можно было бы сказать, что сокращение расстояния OH...O ROH...$OR_1$ до ~2,7 Å очень большое и безусловно свидетельствует о сильном взаодействии связей O—H и H...O в этом комплексе, более сильном, чем взаимодействие лей R—O и O—H в R — O — H? Конечно, нет: утверждение этого — лишь игра овами, и оно никак не может выполнить функции определенного экспериментального вода в пользу рассматриваемого положения предиссоциационной теории.

3) Наконец оптическое, как говорят про него авторы, «бесспорное доказательство» авильности сделанного ими предположения о сильном взаимодействии связей O—H H...O на самом деле оказывается бесспорным его опровержением, так как для спектра дроксила, включенного в водородную связь, характерна не полоса, а набор дискретх частот, что как раз говорит о том, что никаких предиссоциационных процессов в стеме O—H...O, вызываемых сильным взаимодействием связей O — H и H...O, спорно не имеется.

Таким образом, взаимодействие связей O—H и H...O, вопреки мнению авторов, не сильное, а слабое, что находит подтверждение в приведенных выше новых оптических фактах, игнорируемых авторами, и других данных. Это слабое аимодействие приводит не к явлению предиссоциации, а к явлению частотной модуеции.

е) Как мы видели, фундаментальный и специфический факт, относящийся к явлею водородной связи [соприкосновение сильной (O—H) и слабой (ROH...$OR_1$) связи, тем самым и колебаний с высокой (O—H) и низкой (ROH...$OR_1$) частотами], выявется еще до взаимодействия системы RO—H ...$OR_1$ со светом в виде частотно-модуционного эффекта в системе RO—H...$OR_1$, самой по себе, как это показывает частотмодуляционная теория. Этот имеющийся уже в самом веществе эффект лишь воспроводится в спектрах комбинационного рассеяния света и инфракрасного поглощения ета как спектр собственных колебаний молекул и комплексов из них. По предиссоциационной же теории без поглощения колебательного кванта гидроксилом не было ни снижения частоты O—H, ни требуемого этой теорией размытия указанной частоты полосу, т. е. не было бы вообще никаких аномалий в колебательном состоянии системы (см. пункты г и ж). В этом глубокое принципиальное различие двух теорий.

В связи с этим следует отметить, что совершенно неправильно утверждение . С. Ландсберга — якобы нельзя говорить, что частотно-модуляционная точка зрения объясняет своеобразие спектра гидроксила явлениями, происходящими в самом ществе, а предиссоциационная точка зрения связывает их со взаимодействием света вещества. Аргументирует это он следующим положением [25]: «Спектр комбинационого рассеяния или инфракрасный спектр представляет собой, конечно, результат

взаимодействия света и вещества, зависящий от свойств молекулы. Эти же последние обусловлены внутренней структурой вещества».

Само по себе это положение конечно верно. Но все дело именно в том, что частотно-модуляционная теория показывает, каким колебательным состоянием, обусловленным внутренней структурой, обладает система RO—H... $OR_1$ до какого бы то ни было ее взаимодействия со светом, лишь при тепловом ее возбуждении. Именно, она показывает, что указанная система вступает во взаимодействие со светом, уже имея «готовый» частотно-модулированный спектр частот собственных колебаний гидроксильной системы, который и воспроизводится в спектрах комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения именно как спектр собственных ее колебаний. Предиссоциационная же теория все дело представляет так, что особенности спектров гидроксила, включенного в водородную связь, вытекают всецело из специфического взаимодействия вещества со светом, именно — являются результатом «предиссоциационного механизма» (см. пункты г, ж); как мы видели, теория при этом вступает в явное противоречие с опытом.

ж) Предиссоциационная теория требует непременного снижения частоты O—H при включении гидроксила в водородную связь. Механизм снижения частоты в результате воздействия света на систему RO—H... $OR_1$ авторы представляют следующим образом. Авторы пишут [21]: «При поглощении света системой O—H...O изменение колебательного состояния происходит одновременно в обеих связях». Поглощая квант света 3670 $см^{-1}$, связь O—H осуществляет переход $v_1 = 0 \rightarrow v_1 = 1$. Вследствие наличия ангармоничности (асимметрии потенциальной кривой) происходит увеличение среднего расстояния между атомами O и H связи O—H. Однако при этом переходе тяжелые атомы кислорода вследствие допускаемого авторами и в этом случае действия принципа Франка — Кондона * остаются практически неподвижными. «Отсюда следует, что расстояние между атомами H...O должно уменьшиться настолько, насколько увеличится расстояние между атомами OH» (см. [26]). Но уменьшение расстояния H...O связано с переходом ее в менее возбужденное состояние, т. е. с уменьшением энергии на этой связи. Следовательно, в целом частота поглощения световой энергии системой O—H...O «должна быть меньше, чем частота поглощения изолированной связи OH (см. [26]).

Однако это утверждение теории решительно противоречит опыту: мы показали выше, что набор дискретных частот гидроксила, включенного в водородную связь, расположен не только в более низкой, но и в значительно более высокой области частот, чем частоты изолированной связи O—H. Что же касается снижения центральной («несущей») частоты O—H при межмолекулярной водородной связи, то она вытекает, как мы видели, непосредственно из факта специфического электростатического притяжения атомом кислорода молекулы $OR_1$ атома водорода молекулы RO—H, т. е. обусловлено непосредственно самим фактом образования водородной связи и происходит до всякого взаимодействия вещества со светом.

Только лишь необычной страстью к сочинительству «теорий» можно объяснить привлечение авторами к объяснению указанного снижения «несущей» частоты O—H акта взаимодействия вещества со светом.

з) Авторы не раз подчеркивают, что их предиссоциационная теория является сравнительно строгой, полуколичественной [22]. Внешне теория выглядит весьма наукоподобно — авторы в изобилии пользуются графиками потенциальных кривых, квантовых переходов, символическими математическими уравнениями и т. д. Однако, учитывая все изложенное выше, а также то обстоятельство, что составляемые ими графики и уравнения, как мы уже отмечали, абсолютно произвольны, что любой из графиков можно начертить совсем по-другому и получить с той же степенью «обоснованности» противоположные выводы, учитывая, что их теория решительно опровергается фундаментальными экспериментальными данными — практикой,— следует сказать, что предиссоциационная теория не является ни количественной, ни полуколичественной, ни даже качественной теорией водородной связи, она — просто с начала до конца фантастический вымысел, «конструкция», вносимая авторами в факты, но не извлекаемая из фактов (Энгельс). Насколько произвольны и лишены какой-либо доказательной силы употребляемые авторами теории графики, символические уравнения, насколько все это является лишь не имеющей никакой доказательной силы математической шелухой и беспредметным жонглированием произвольными графиками и наукоподобными символическими уравнениями — легко убедиться из рассмотрения теории внутримолекулярной водородной связи. Подробно на рассмотрении этой «теории» авторов мы остановились в докладе на VII Всесоюзном совещании по спектроскопии ** и из-за недостатка места не будем останавливаться на ней в настоящей статье.

---

* Применение принципа Франка — Кондона экспериментально обосновано лишь в случае мгновенных электронных переходов. Допустимость применения его к колебаниям неизмеримо более тяжелого сравнительно с электронами атома водорода и к колебаниям целых молекул по водородной связи вызывает большое сомнение и требует дополнительного обоснования. К тому же применяемые авторами потенциальные кривые являются совершенно произвольными и ни в коей мере не могут рассматриваться как безусловно доказательное средство.

** См. [8] § 5 и 6, стр. 432—433.

Отметим лишь, что эта их теория — яркий образец формализма в физике, идеалистического по самому своему существу математического конструктивизма и фетишизма.

и) Говоря о предиссоциационной теории водородной связи, авторы имеют в виду объяснить ею только спектроскопические проявления водородной связи и только в оптическом плане в следующем смысле этого слова.

Они заранее совершенно догматически принимают, что проявляющиеся в спектре аномалии водородной связи являются исключительно лишь результатом воздействия света на систему RO — H... $OR_1$, и поэтому объяснить эти аномалии, по их мнению, следует путем конструирования механизма указанного воздействия, именно — предиссоциационного. Авторы сознательно и принципиально встают на путь отрыва решения проблемы оптических аномалий водородной связи от проблемы водородной связи как таковой, указывая, что такая постановка вопроса законна и характерна для решения ими и других основных вопросов их монографии. Они пишут [24]: «Исследование вопроса об аномалиях в колебательных спектрах (гидроксила, включенного в водородную связь — *М. Б.*) непосредственно не связано с решением этой проблемы (проблемы сил водородной связи. — *М. Б.*), подобно тому как решение вопроса о расчете частот колебаний не связано с выяснением природы постоянных потенциальной энергии».

Но как указанный формальный подход к расчету частот колебаний молекул совершенно обесценивает этот расчет с физической и особенно с химической точек зрения (превращая его в упражнение к соответствующей главе прикладной механики), так и формальное построение теории аномалий спектра гидроксила, включенного в водородную связь, произведенное в отрыве от проблемы водородной связи в ее целом, является глубоко порочным и ведет, как мы видели, к формалистическим извращениям истолковании явления.

к) Недавно авторы предиссоциационной теории выступили с новым ее вариантом [25]. Этот вариант появился после VII Всесоюзного совещания по спектроскопии, состоявшегося в мае 1950 г. в Свердловске, на котором нами был зачитан доклад о частотно-модуляционной и предиссоциационной теориях водородной связи. В состоявшейся дискуссии по этому докладу приняли участие и авторы предиссоциационной теории [25].

В новом варианте теории авторы ее под давлением указанных нами в статьях [7, 4] и на Совещании [8, 25] новых фактов и сделанных им возражений отказались от всех тех основных положений предыдущего варианта теории, именно от тех положений, отрицание которых только и позволяло называть их теорию предиссоциационной *.

Действительно, в новом варианте [27] говорится уже о том, что 1) взаимодействие координат $q_1$ и $q_2$ может быть как большим, так и малым; 2) поэтому частота O—H может размыться в полосу, но может появиться и спектр дискретных частот, так как диссоциации связи H...O может и не быть; 3) частоты O—H могут понизиться, но могут быть и повышенные частоты.

Другими словами, все основные и категорические положения предыдущего варианта низведены авторами до значения лишь возможного частного случая, а факты, которые были предсказаны частотно-модуляционной теорией и были подтверждены затем экспериментально [7, 4, 8, 25], ими оказались признанными и теория соответственно изменена. Так, Б.И. Степанов [25] еще на дискуссии на указанном Совещании вынужден был признать в отношении предыдущего варианта теории: «Некоторые формулировки (и, в частности, та, на которую ссылаются М. И. Батуев и Ш. Ш. Раскин) называются не совсем строгими и верными лишь в частных случаях». Указанная, бывшая теперь «частной», формулировка авторов [22] гласит: «Так как энергия, поглощаемая связью OH, больше, чем энергия разрыва водородной связи, а их взаимодействие очень велико, то уровни энергии OH не могут обладать дискретной структурой, в спектрах должны наблюдаться широкие полосы. Подобное явление должно иметь место и при ассоциации молекул в сложные комплексы и при соединении только двух молекул» **.

Эта формулировка — существо предиссоциационной теории, отказ от нее — является отказом от предиссоциационной теории как таковой, а именно от этой формулировки под давлением указанных сначала нами [7, 4, 8], а затем и Ш. Ш. Раскиным и сотрудниками [28] новых фактов, а также под давлением сделанных возражений на указанном Совещании [8, 25] они и отказались.

После всего сказанного совершенно очевидна, по крайней мере, нелепость (если не говорить о большем) следующего утверждения авторов в недавней их статье [27]: «Нельзя говорить о частотно-модуляционной теории как о новой теории. Ее создание

---

* Нельзя не отметить, что хотя статья, излагающая новый вариант теории [27], была авторами сдана в печать после указанной дискуссии и под непосредственным сильным ее воздействием, однако авторы ее, очевидно, забыв некоторые установившиеся литературные традиции, не отметили в своей статье связи нового варианта с этой дискуссией и вообще никак не сослались на материалы дискуссии, неверно выдав новый вариант теории якобы за принципиально тождественный с предыдущим нами выше рассмотренным.

** Как мы показали выше, это не случайная обмолвка, а категорическое утверждение предыдущего варианта теории [см. выше пункты б и г).

свидетельствует лишь о том, что под давлением фактов противники предиссоциационн теории оказываются вынужденными принять ее основные положения». Из сказанно выше совершенно очевидно, что именно под давлением фактов, указанных нами в перв статье о частотно-модуляционной теории [7] и последующих возражений в стать и докладе на VII Совещании по спектроскопии [4, 8], а также под давлением диску сии, развернувшейся на этом Совещании по нашему докладу [8, 25], авторы предисс циационной теории вынуждены были отказаться от всех ее основных положений. Э было бы безусловно совершенно ясно читателям и их собственной статьи [27], если с они в этой статье (сданной в печать после VII Совещания по спектроскопии) сделал бы какую-либо ссылку на это Совещание, участниками которого они были и матер алы которого теперь опубликованы [8, 25].

Подобными приемами полемики, вуалируя свой фактический отказ от предиссоц ационной теории, они безусловно лишь вводят в заблуждение научную общественност

Поскольку предиссоциационный «механизм» явления водородной связи низведе самими авторами лишь до возможного частного случая, то совершенно очевидно, ч в новом варианте теория уже, конечно, не может даже называться предиссоциацио ной. Невозможность сохранения названия предиссоциационной теории в связи с уч том новых фактов признал еще на Совещании Г. С. Ландсберг [25], говоря: «Диссоци ция (связи H...O,—*М. Б.*) не обязательно должна произойти, и поэтому название «пр диссоциационная» для квантовой точки зрения вряд ли удачно». Но теория должн была бы, конечно, обязательно называться предиссоциационной, если бы оказался со тоятельным ее вариант, опубликованный в их монографии [15] и рассмотренный выш

В новом издании теория выродилась в новый вариант квантово-механическо в общем случае уже беспредиссоциационной, обычной схемы явления, которую вря ли можно считать вообще какой-либо теорией.

Действительно, новый вариант еще в большей мере, чем предыдущий, нельз назвать теорией рассматриваемого явления, так как «предиссоциационный механизм который создавал видимость теории, как неотъемлемая основа явления, уже утраче а взамен осталась лишь, по признанию самих авторов [27], обычная спектроскопич ская схема уровней энергии, которой они и пользуются к тому же при посредст совершенно необоснованных и произвольно вычерчиваемых графиков. При помощ этой, в общем случае уже беспредиссоциационной схемы, на ее языке авторы лишь пред положительно описывают относящиеся к водородной связи оптические факты, следу за ними, как и любое другое описание, но не предсказывая их. Что же общего у этог гадательно-качественного описания при посредстве произвольно составленных вымыш ленных графиков с подлинной научной теорией? Абсолютно ничего.

Вырождение предиссоциационной теории в указанную обычную спектрографич скую схему, в общем случае уже беспредиссоциационную, знаменует собой самоликви дацию предиссоциационной теории. Последняя окончательно погибла под операцион ным ножом самих ее авторов при попытке спасти ее от последствий ударов, нанесенны ей как новыми фактами, так и сделанны и принципиальными возражениями

Таким образом, новый вариант предиссоциационной теории является отказом о предиссоциационного механизма в объяснении особенностей оптического проявлени водородной связи. Из необходимейшего и безусловного факта он низведен до роли во можного частного случая. В новом варианте признаны предсказанные частотно-моду ляционной теорией черты явления, подтвержденные экспериментально (спектр ди скретных частот гидроксила, включенного в водородную связь; появление не толь сниженных, но и повышенных частот сравнительно с частотой гидроксила мономерно молекулы). В новом варианте предиссоциационная теория самоликвидировалась она выродилась в общем случае уже в беспредиссоциационную квантово-механиче скую схему явления, при помощи которой лишь предположительно, гадательно опи сываются факты на условном языке этой схемы, и описание это, в общем произвольное только следует за фактами. Никакой специфики водородной связи эта схема не отра жает и, конечно, никак не может считаться даже качественной теорией водородно связи. Предиссоциационной «теории» водородной связи уже не существует, что и по нятно — она возникла на основе полного игнорирования фундаментальных и основны положений марксизма-ленинизма в тех направлениях, о которых речь шла вначале

Москва

Поступил
20. I. 195

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Ленин, III изд., т. XIII, стр. 251—252.
2. М. И. Батуев, Журн. физ. химии, **21**, 137, 1947.
3. М. И. Батуев, Изв. АН СССР, сери физ. **11**, 336, 1947.
4. М. И. Батуев, Журн. физ. химии, **24**, 381, 1950.
5. Е. Ф. Гросс, Ш. Ш. Раскин, ДАН **24**, 126, 1939; М. Ф. Вукс, Acta Physicoch. URSS, **13**, 31, 1940; Ш. Ш. Раскин, Изв. АН СССР сер. физ. **5**, 367 1941.
6. Ш. Ш. Раскин, Ф. И. Скрипов, ДАН, **64**, 317, 1949.
7. М. И. Батуев, Журн. физ. химии, **23**, 1399, 1949.

[. И. Батуев, Изв. АН СССР серия физ.; 14, 429, 1950.
[. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, т. II, ГИТТЛ, 1949.
[. Ф. Гросс, В. И. Вальков, ДАН, 67, 619, 1949.
[. Ф. Гросс, В. И. Вальков, ДАН, 68, 473, 1949.
[. Ф. Гросс, В. И. Вальков, 68, 1013, 1949.
[. М. Чулановский, П. Л. Симова, ДАН, 68, 1033, 1949.
[. Д. Симова, ДАН, 69, 27, 1949.
[. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, т. II, стр. 266.
Там же, стр. 268.
Там же, стр. 273.
[. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Журн. физ. химии, 24, 1158, 1950.
См. [8], стр. 451.
См. [8], стр. 449—451.
М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, т. II, стр. 258.
Там же, стр. 260.
Там же, стр. 257.
Там же, стр. 254.
См. [8], стр. 447—451.
М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, т. II. стр. 259.
М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Журн. физ. химии, 24, 1158, 1950.
И. Д. Полякова, Ш. Ш. Раскин, А. Н. Сечкарев, Ф. И. Скрипов, Изв. АН СССР сер. физ. 14, 419, 1950.

## ИСПРАВЛЕНИЕ К СТАТЬЕ

*Э. С. Саркисова*

**«СТРОЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ И МЕЖАТОМНЫЕ РАССТОЯНИЯ»**

Журнал физической химии 25, № 5, 1951

На стр. 631 в табл. 6

Напечатано

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| >N=O | 4 | $CN_4O_8$<br>$CH_3NO_2$<br>$CH_3NO_2$<br>$CH_3NO_3$<br>$C_6H_3N_3O_6$ | Тетранитрометан<br>Метилнитрит<br>Нитрометан<br>Метилнитрат<br>1,3,5-Тринитробензол | 1,22<br>1,22<br>1,21<br>1,26<br>1,23 | 1,22 |

Должно быть

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| >N=O | 4 | $CN_4O_8$<br>$CH_3NO_2$<br>$CH_3NO_3$<br>$C_6H_3N_3O_6$ | Тетранитрометан<br>Нитрометан<br>Метилнитрат<br>1,3,5-Тринитробензол | 1,22<br>1,21<br>1,26<br>1,23 | 1,22 |

## СОДЕРЖАНИЕ

Л. Старобинец и К. С. Старобинец. Адсорбционные слои и диэлектрическая поляризация в системе *п*-дихлорбензол — этиловый спирт 753
Л. Старобинец и К. С. Старобинец. Адсорбционные слои и диэлектрическая поляризация в неводных системах: алифатические спирты в парадихлорбензоле . . . . . 759
А. Словохотова. Спектроскопическое исследование растворов неорганических солей в кетонах . . . . . 768
Л. Натансон. Симметричная электризация капель при механическом распылении жидкостей . . . . . 779
Я. Горенбейн и Е. Е. Крисс. Исследование концентрированных растворов $SbBr_3 \cdot AlBr_3$ в бромистом мышьяке как растворителе . . . . . 791
Н. Шигорин. Спектры комбинационного рассеяния света гидрохлоридов амидинов и имидоэфиров . . . . . 798
Г. Маслов. К определению коэффициентов влияния для колебаний многоатомных молекул. II. Постоянные потенциальной энергии галоидо замещенных метана . . . . . 803
Г. Маслов. К определению коэффициентов влияния для колебаний многоатомных молекул. III. О связи коэффициентов влияния с другими параметрами молекул . . . . . 814
В. Ткаченко, П. М. Хомиковский и С. С. Медведев. Кинетика полимеризации хлористого винила в растворах под влиянием перекиси бензоила . . . . . 823
В. Веденеев и С. М. Скуратов. Теплоемкости некоторых перекисей и гидратов окисей щелочных металлов . . . . . 837
В. Горбачев и Н. П. Жук. Влияние температуры на скорость процесса электролитического выделения хлора . . . . . 841
А. Каневский. К теории электродного потенциала. II. Некоторые вопросы термодинамической теории электродного потенциала . . . . . 854
Ф. Постовская и А. С. Кузьминский. Действие света на натрий-бутадиеновый каучук . . . . . 863
Д. Клемент и Н. И. Иванова. О возможности и условиях «холодного» получения кристаллофосфоров и люминесцентном методе исследования диффузии в твердой фазе . . . . . 869
А. Черноплеков. Таблицы функций теплоемкости гетеродинамических структур . . . . . 878

### Дискуссия

И. Батуев. Водородная связь и физический идеализм предиссоциационной ее теории . . . . . 884

---

Подписано к печати 21.VII. 1951 г. Форм. бум. 70×108 1/16. Бум. л. 4 1/2. Печ. л. 12,33
Уч.-изд. л. 14,0 Т 05902 Тираж 3525 экз. Зак. 1180

2-я типография Издательства Академии Наук СССР.
Москва, Шубинский пер., д. 10

Цена 12 руб.

*Государственные займы способствуют дальнейшему развитию народного хозяйства СССР*

# ПРИОБРЕТАЙТЕ ОБЛИГАЦИИ

## ГОСУДАРСТВЕННОГО

## 3% ВНУТРЕННЕГО ВЫИГРЫШНОГО ЗАЙМА

**ЕЖЕГОДНО ПО ЗАЙМУ ПРОИЗВОДЯТСЯ ШЕСТЬ ОСНОВНЫХ ТИРАЖЕЙ И ОДИН ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЙ ТИРАЖ ВЫИГРЫШЕЙ.**

**Основные тиражи выигрышей состоятся 30 января, 30 марта, 30 мая, 30 июля, 30 сентября и 30 ноября, дополнительный тираж — 30 сентября каждого года.**

**В каждом тираже займа разыгрывается следующее количество выигрышей:**

| Размер выигрыша в рублях | Количество выигрышей | | | |
|---|---|---|---|---|
| | в основном тираже | | в дополнит. тираже | |
| | на один разряд займа | на три разряда займа | на один разряд займа | на три разряда займа |
| 100.000 | — | — | 1 | 3 |
| 50.000 | 2 | 6 | 5 | 15 |
| 25.000 | 5 | 15 | 25 | 75 |
| 10.000 | 25 | 75 | 80 | 240 |
| 5.000 | 80 | 240 | 800 | 2.400 |
| 1.000 | 700 | 2.100 | 2.300 | 6.900 |
| 400 | 7.688 | 23.064 | 8.289 | 24.867 |
| Всего . . . | 8.500 | 25.500 | 11.500 | 34.500 |
| Общая сумма выигрышей в рублях . . . . . | 4.650.200 | 13.950.600 | 11.390.600 | 34.171.800 |

Выигрыши, выпавшие в основных тиражах, выплачиваются по облигациям независимо от срока их приобретения. Выигрыши, выпавшие в дополнительных тиражах, выплачиваются по облигациям, приобретенным не менее чем за девять месяцев до срока тиража.

*Облигации займа продаются и свободно покупаются сберегательными кассами*